

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5423171号
(P5423171)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 D 209/82 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 0

C O 7 D 209/80 (2006. 01)

C O 7 D 209/82

C O 7 D 409/14 (2006. 01)

C O 7 D 209/80

C O 7 D 401/14 (2006. 01)

C O 7 D 409/14

請求項の数 6 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-145925 (P2009-145925)

(22) 出願日 平成21年6月19日 (2009. 6. 19)

(65) 公開番号 特開2011-1475 (P2011-1475A)

(43) 公開日 平成23年1月6日 (2011. 1. 6)

審査請求日 平成24年3月27日 (2012. 3. 27)

(73) 特許権者 000222118

東洋インキ S Cホールディングス株式会社

東京都中央区京橋三丁目7番1号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋

インキ製造株式会社内

(72) 発明者 早川 純平

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋

インキ製造株式会社内

審査官 濱野 隆

最終頁に続く

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

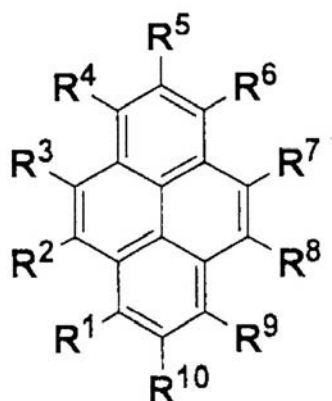
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式〔1〕で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

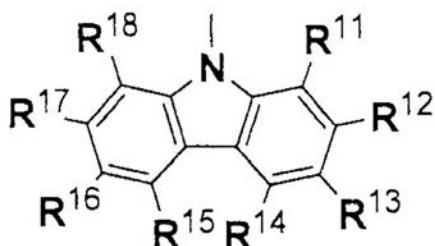
【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式[2]で表わされるN-カルバゾリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、2つの基は、一般式[2]で表されるN-カルバゾリル基である。)

一般式[2]

【化2】



10

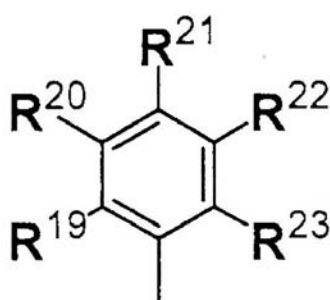
(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換アミノ基を表す。

R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式[3]で表される置換もしくは未置換のフェニル基である。

また、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、並びに、 $R^{15} \sim R^{18}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

一般式[3]

【化3】



20

30

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】

R^1 および R^4 、または、 R^1 および R^6 が、それぞれ独立に一般式[2]で表わされるN-カ

40

50

ルバゾリル基である請求項 1 記載の N - カルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

一対の電極間に発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 5】

発光層が更にリン光発光材料を含んでなる請求項 3 または 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

発光層が塗布により成膜されてなる請求項 3 ~ 5 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。さらに詳しくは、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）に用いた場合、蒸着やスピコートにより製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度、高い発光効率、低電圧駆動、高色純度、長寿命）を発揮し、特に青色発光材料に好適に用いることができる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、有機 EL 素子においては、素子の長寿命化が求められている。素子の寿命に影響を及ぼす原因は様々な因子が考えられるが、その一つとして、素子を構成する材料のガラス転移温度（T_g）が、素子の寿命に大きな影響を及ぼすものと考えられている。すなわち、素子の使用環境や駆動時の発熱などにより、素子の温度が構成する材料の T_g を上回ると、構成する材料の結晶化が起こり、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生することが指摘されている。そのため、より高い T_g を示す材料が求められてきた（非特許文献 1、2）。

30

【0003】

ところで、カルバゾール類は、古くから正孔輸送性を示すことが知られており、この性質を利用して、電子写真感光体の電荷輸送材料や有機 EL 素子の正孔輸送材料として検討されてきた。また近年では、N，N' - ジカルバゾイル - 4，4' - ビフェニル（CBP）に代表される N - カルバゾリル基を末端に有する化合物を、有機 EL 素子の発光層中のホスト材料として用いる検討が盛んに行われている（非特許文献 3）。しかし、これらの化合物は一般的に結晶化し易いという性質を示すため、素子を作成した際にダークスポットを発生しやすく、実用的な材料とはいえないという欠点があった。

40

【0004】

青色発光素子において、耐久性の優れた素子を提供する青色発光材料は少ない。一例として、アントラセン化合物を青色発光素子に用いる技術が開示されている。各種のアントラセン化合物（特許文献 1 ~ 4）を用いた青色発光素子が報告されているが、いずれも素子の寿命は短く、実用的な材料とはいえないという欠点があった。

【0005】

その他の青色発光材料としては、特に青色ドーパント発光材料として、ピレン骨格を用いた有機電界発光素子が開示されている。（特許文献 5）しかし、これらの青色発光素子はいずれも、低寿命であり、実用性に欠ける性能であった。

50

【 0 0 0 6 】

その中で、ジフェニルアミンユニットを置換したピレン誘導体を用いた有機電界発光素子が開示されている。(特許文献6～9)しかしながら、この素子は青色発光の色純度が低く、濃い青色発光の達成が難しい。そのため前記素子はフルカラーディスプレイの製造には問題を有する。

【 0 0 0 7 】

また、ピレン骨格に1個のN-カルバゾール誘導体が置換した青色発光材料と有機電界発光素子が開示されている。(特許文献10、11)しかし、これらは、この素子は青色発光の色純度が極めて深く、青色発光素子としては、実用性に欠ける性能であった。

【 0 0 0 8 】

また、ピレン骨格に4個のN-カルバゾール誘導体が置換した青色発光材料として、1,3,6,8-テトラ(N-カルバゾリル)ピレン誘導体も開示されている。(特許文献12)しかし、この素子は青色発光の色純度が低く、濃い青色発光の達成が難しい。そのため前記素子はフルカラーディスプレイの製造には問題を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開2003-306454号公報

【特許文献2】特開2004-2351号公報

【特許文献3】WO2005-113531号公報

【特許文献4】特開2007-63501号公報

【特許文献5】WO2004-016575号公報

【特許文献6】韓国特許第525408号明細書

【特許文献7】米国特許第5153078号公報

【特許文献8】WO2004/083162号公報

【特許文献9】WO2005/108348号公報

【特許文献10】WO2007/029798号公報

【特許文献11】特開2008-78362号公報

【特許文献12】特許第3825344号公報

【非特許文献】

【 0 0 1 0 】

【非特許文献1】時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、有機ELディスプレイ、オーム社、2004年発行、139～143頁

【非特許文献2】技術情報協会編、最新機能性色素大全集、技術情報協会、2007年発行、103～119頁

【非特許文献3】Applied Physics Letters、75巻、4頁、1999年発行

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明の課題は、有機EL素子用材料に有用で、蒸着が可能であり、且つ、高いTgを示すカルバゾリル基を有する化合物を提供すること、および、特に青色発光する有機EL素子として好適に用いることができるカルバゾリル基を有する化合物を提供することにある。さらには、この有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いることにより、高い発光効率、低電圧駆動、色純度、長寿命、耐熱性などの優れた特性を示す有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

10

20

30

40

50

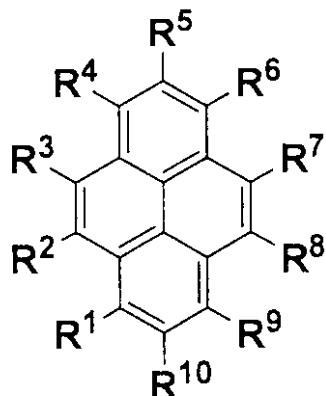
【 0 0 1 3 】

すなわち本発明は、下記一般式 [1] で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【 0 0 1 4 】

一般式 [1]

【 化 1 】



10

【 0 0 1 5 】

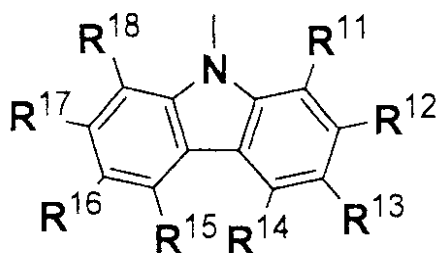
(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、下記一般式 [2] で表わされる N - カルバゾリル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち、2つの基は、一般式 [2] で表される N - カルバゾリル基である。)

20

【 0 0 1 6 】

一般式 [2]

【 化 2 】



30

【 0 0 1 7 】

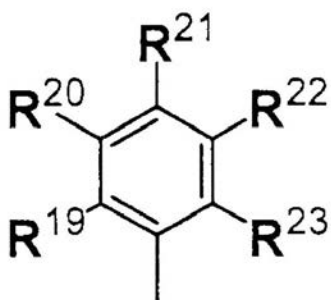
(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、または、置換アミノ基を表す。
 R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式 [3] で表される置換もしくは未置換のフェニル基である。

40

また、 $R^{11} \sim R^{14}$ 、並びに、 $R^{15} \sim R^{18}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

一般式 [3]

【化 3】



10

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

【0019】

また、本発明は、 R^1 および R^4 、または、 R^1 および R^6 が、それぞれ独立に一般式[2]で表わされるN-カルバゾリル基である上記N-カルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

20

【0026】

また、本発明は、一对の電極間に発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも一層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0027】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

30

【0028】

また、本発明は、発光層が、更にリン光発光材料を含んでなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0029】

また、本発明は、発光層が、塗布により成膜されてなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0030】

本発明のN-カルバゾリル基を有する化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、低い電圧で駆動し、かつ、長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

40

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【0032】

まず、一般式[1]における $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、一般式[2]で表わされるカルバゾリ

50

ル基を表す。

【 0 0 3 3 】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

また、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。

10

【 0 0 3 6 】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基が挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

また、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、シクロオクタデシル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、1価の単環、縮合環、環集合炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

ここで、1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～18の1価の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

また、1価の縮合環炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニル基等の炭素数10～18の1価の縮合環炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、1価の環集合炭化水素基としては、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基等の炭素数12～18の1価の環集合炭化水素基が挙げられる。

40

【 0 0 4 3 】

さらに、1価の脂肪族複素環基としては、2-ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリニル基といった炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

さらに、1価の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3-オキサジアゾリル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピロ-リル基、2-ピロ-リル基、3-ピロ-リル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオ

50

キサゾリル基、2 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、2 - イミダゾリル基、3 - ピラゾリル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、2 - ペンゾフリル基、2 - ペンゾチエニル基、N - インドリル基、N - カルバゾリル基、N - アクリジニル基、2 - チオフェニル基、3 - チオフェニル基、ピピリジル基、フェナントリル基といった炭素数 2 ~ 18 の 1 価の芳香族複素環基が挙げられる。

【0045】

さらに、置換シリル基としては、置換もしくは未置換のアルキル基、または、置換もしくは未置換のアリール基によって置換されたシリル基であり、モノアルキルシリル基、モノアリールシリル基、ジアルキルシリル基、ジアリールシリル基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基等といった置換シリル基が挙げられる。

10

【0046】

ここで、モノアルキルシリル基としては、モノメチルシリル基、モノエチルシリル基、モノブチルシリル基、モノイソプロピルシリル基、モノデカンシリル基、モノイコサンシリル基、モノトリアコンタンシリル基等のモノアルキルシリル基が挙げられる。

【0047】

また、モノアリールシリル基としては、モノフェニルシリル基、モノトリルシリル基、モノナフチルシリル基、モノアンスリルシリル基等のモノアリールシリルが挙げられる。

【0048】

また、ジアルキルシリル基としては、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジイソプロピルシリル基、ジブチルシリル基、ジオクチルシリル基、ジデカンシリル基等のジアルキルシリル基が挙げられる。

20

【0049】

また、ジアリールシリル基としては、ジフェニルシリル基、ジトリルシリル基等のジアリールシリルが挙げられる。

【0050】

また、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリオクチルシリル基等のトリアルキルシリル基が挙げられる。

【0051】

また、トリアリールシリル基としては、トリフェニルシリル基、トリトリルシリル基等のトリアリールシリルが挙げられる。

30

【0052】

これら $R^1 \sim R^{10}$ における、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基、1 価の脂肪族複素環基、および、1 価の芳香族複素環基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基、1 価の脂肪族複素環基、1 価の芳香族複素環基、置換シリル基が挙げられる。これらの置換基の例としては前述のものが挙げられる。

【0053】

また、一般式 [1] 中の $R^1 \sim R^{10}$ のうち一般式 [2] 以外の基として、好ましいものとしては、水素原子、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1 価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

40

【0054】

次に、一般式 [2] における R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、および、置換アミノ基を表す。

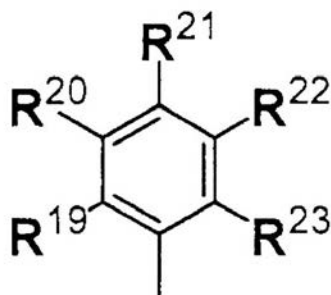
R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式 [3] で表される置換もしくは未置換のフェ

50

ニル基である。

一般式[3]

【化21】



10

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

20

【0055】

ここで、置換アミノ基としては、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-フェニル-N-メチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ビス(m-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-トリル)アミノ基、N,N-ビス(p-ピフェニル)アミノ基、ビス[4-(4-メチル)ピフェニル]アミノ基、N- α -ナフチル-N-フェニルアミノ基、N- β -ナフチル-N-フェニルアミノ基等の炭素数2~26の置換アミノ基が挙げられる。

30

【0056】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基は、 $R^1 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

【0057】

また、一般式[2]における R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} として、好ましいものとしては、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

40

【0058】

次に、一般式[3]における $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。

【0059】

$R^{19} \sim R^{23}$ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素

50

環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換シリル基は、 $R^1 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、および、置換シリル基と同義である。

【0060】

$R^{19} \sim R^{23}$ における、置換アミノ基は、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} における、置換アミノ基と同義である。

【0061】

次に、一般式[4]における $R^{24} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{24} \sim R^{26}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。

【0062】

$R^{24} \sim R^{26}$ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、置換シリル基は、 $R^1 \sim R^{10}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、および、置換シリル基と同義である。

【0063】

$R^{24} \sim R^{26}$ における、置換アミノ基は、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} における、置換アミノ基と同義である。

【0064】

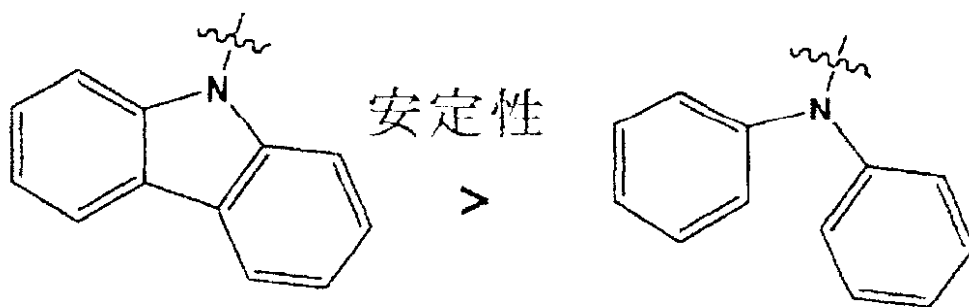
ここで、一般式[2]に示したN-カルバゾリル基を有することについての優位性を説明する。

【0065】

一般的に、カルバゾール化合物は、結合を有さないジフェニルアミノ化合物と比較してその構造が強固であるため、熱に対する安定性が高い傾向にある(下記参照)。

【0066】

【化5】



【0067】

また、カルバゾール骨格を持つ誘導体としては、窒素原子上の結合位置に、アルキル基を配したN(9位)-アルキルカルバゾール誘導体が良く知られているが、本発明の化合物は、この位置にピレン骨格結合していることが特徴のひとつとしている。その理由としては、芳香族基であるピレン骨格は、カルバゾール骨格の熱に対する安定性をさらに高める効果が大い。

【0068】

一方、ピレン骨格とN-カルバゾリル基の立体構造は、平面性は保たれずに捻じれた立

10

20

30

40

50

体構造になることが知られている。そのため、ピレン骨格は、ジフェニルアミノ化合物と比較して電子的な相互作用を受けにくいことが予想される。

【 0 0 6 9 】

また、N - カルバゾリル基は、ピレン骨格と立体構造において、平面性は保たれにくいので、分子の結晶性が低くなり、アモルファス性が高くなるため、薄膜形成した際の安定性向上にも大きく寄与することが可能である。

【 0 0 7 0 】

故に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、非対称であるのでアモルファス性が高くなり、その結果として結晶化が起こりにくい。この性状は、有機 E L 素子用の材料として用いる場合、薄膜の安定性が向上し、ダ - クスポットが起き難くなり、有機 E L 素子寿命が長くなる。

10

【 0 0 7 1 】

以上、本発明の一般式 [1] で表される N - カルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料について説明したが、これらのカルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて蒸着によって有機 E L 素子を作成する場合、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の分子量としては、1 5 0 0 以下が好ましく、1 2 0 0 以下がより好ましく、1 0 0 0 以下がさらに好ましく、8 0 0 以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着による素子の作製が困難になる懸念があるためである。

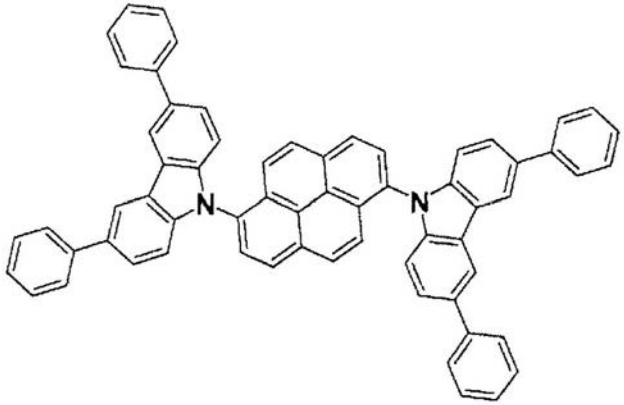
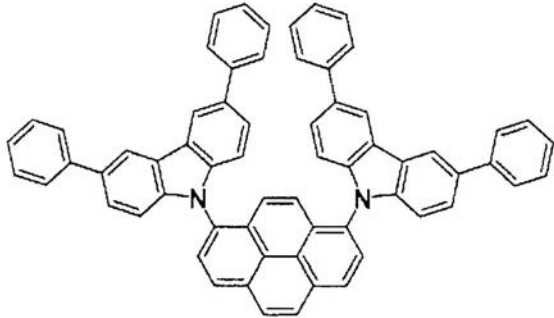
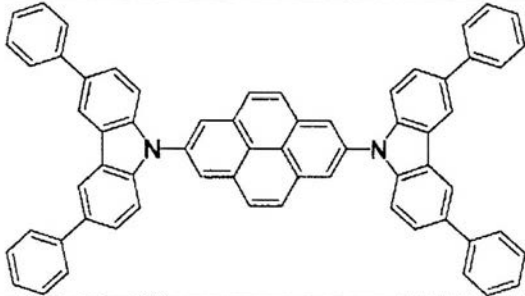
【 0 0 7 2 】

20

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の代表例を、以下の表 1 に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

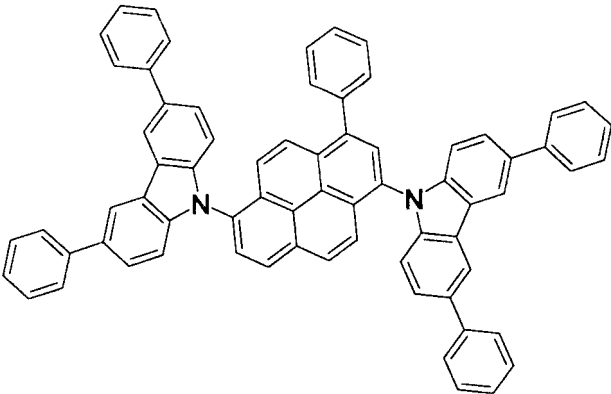
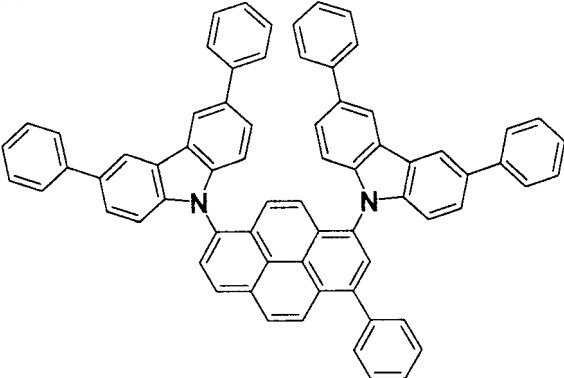
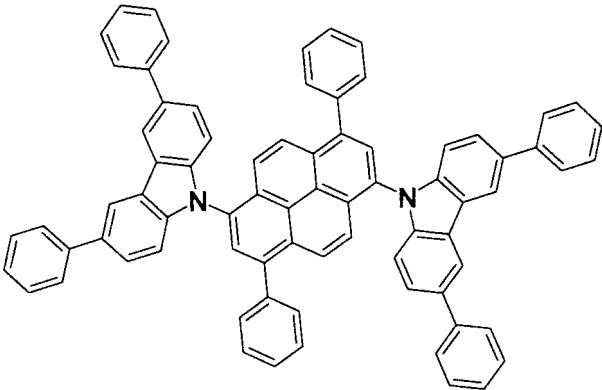
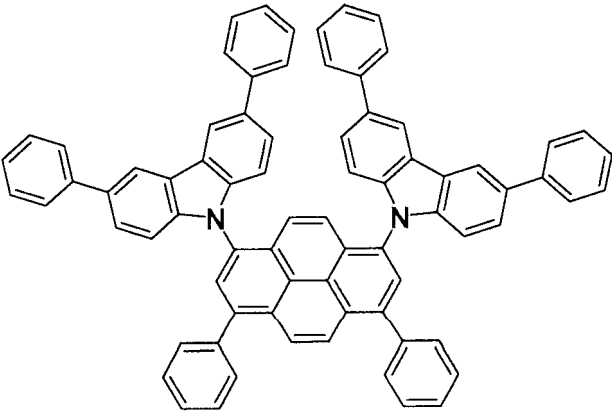
【 0 0 7 4 】

【表 1】

(7)		10
(8)		20
(9)		30

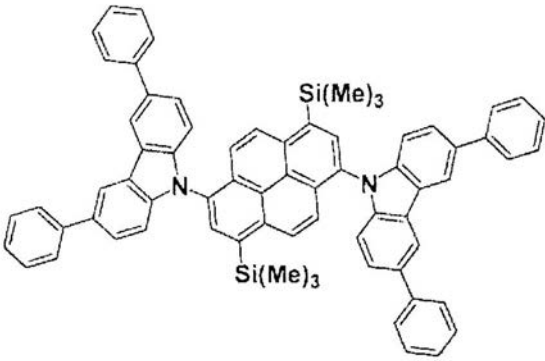
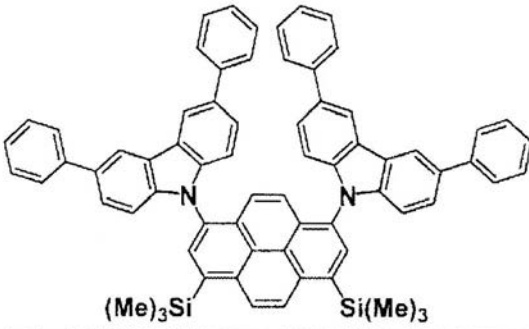
【 0 0 7 5 】

【表 1】

(10)		10
(11)		20
(12)		30
(13)		40

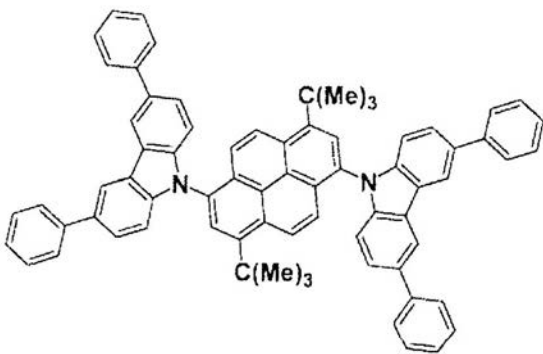
【0076】

【表 1】

(14)		10
(15)		20

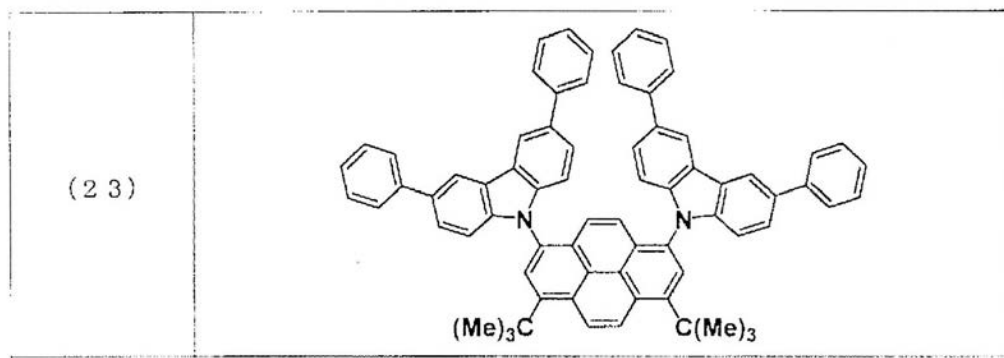
【0077】

【表 1】

(22)		30
------	--	----

【0078】

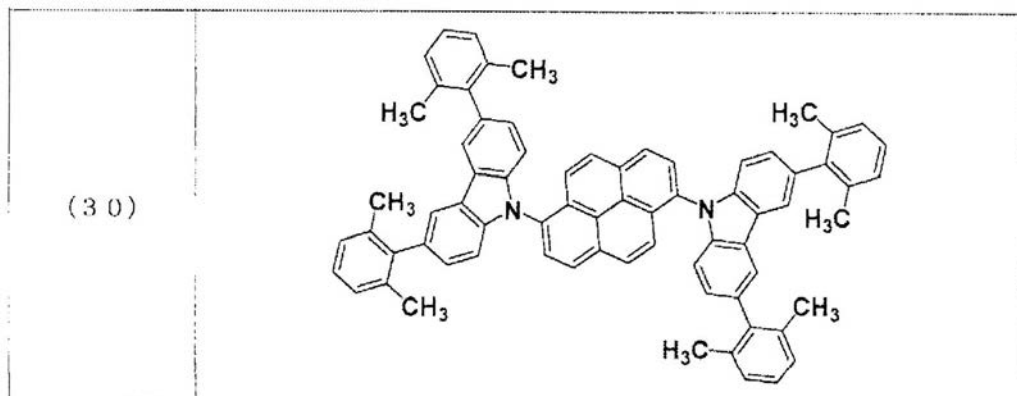
【表 1】



10

【0079】

【表 1】

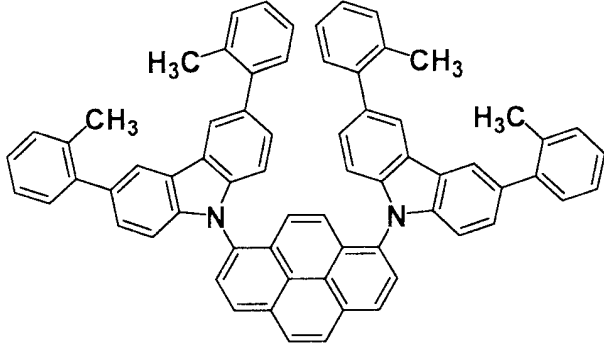
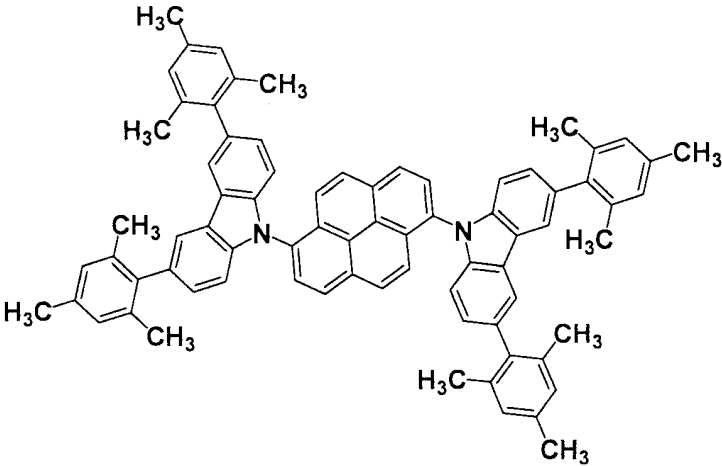
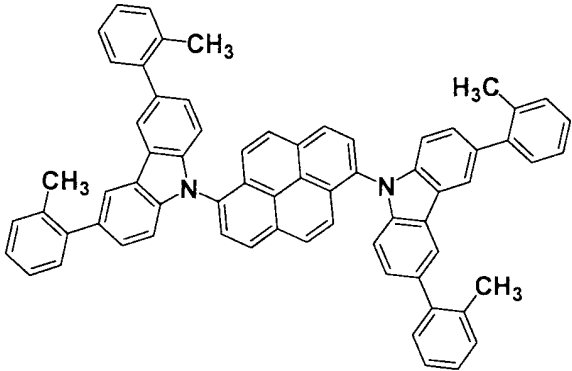
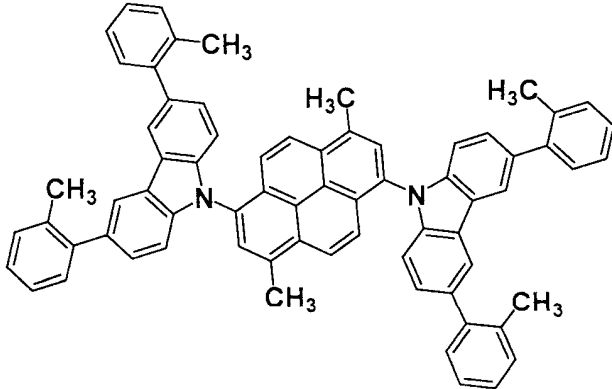


20

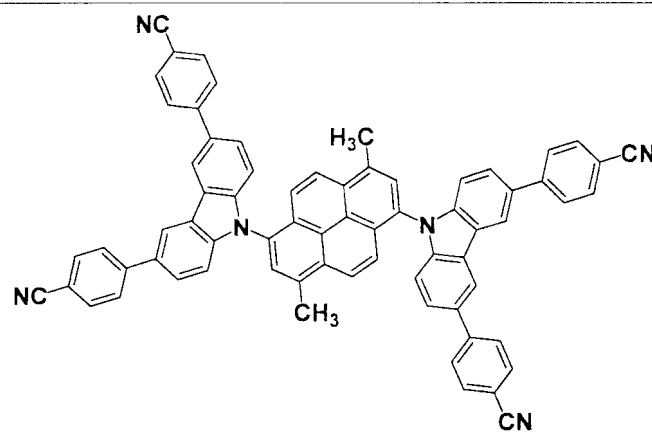
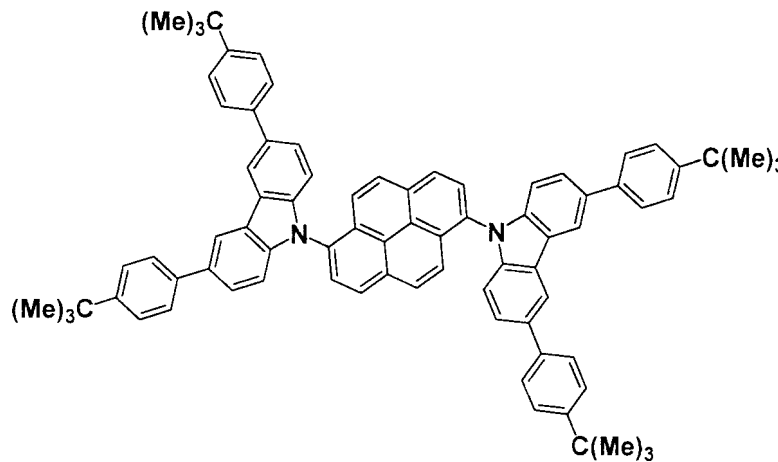
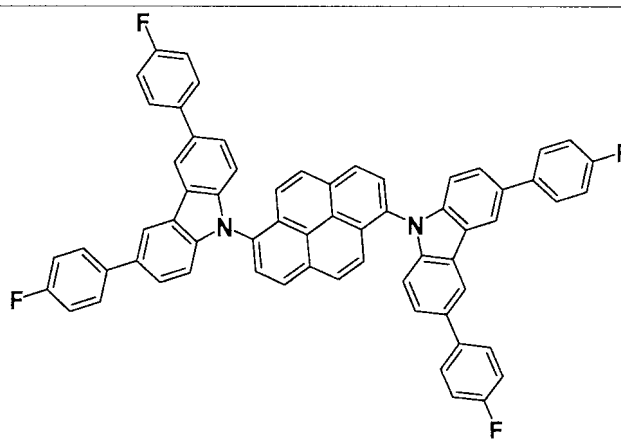
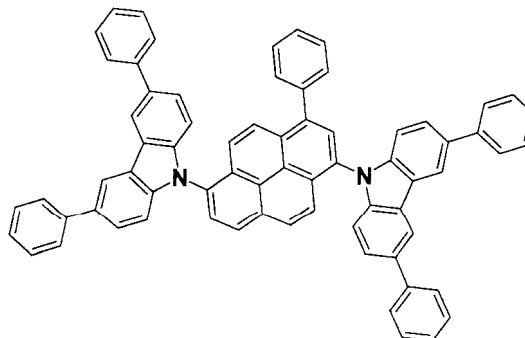
30

【0080】

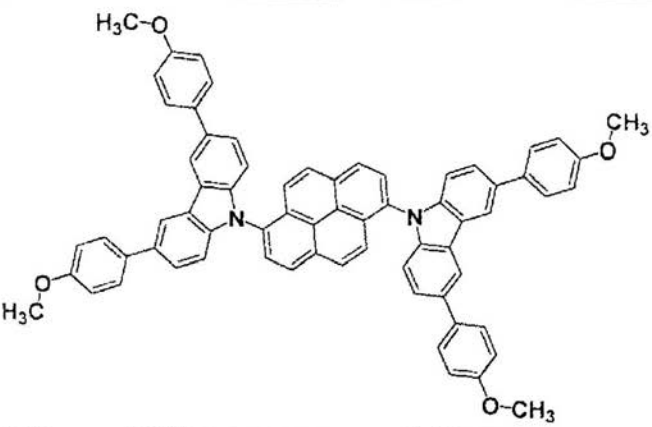
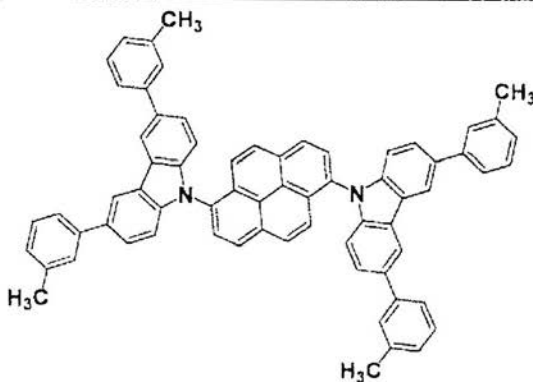
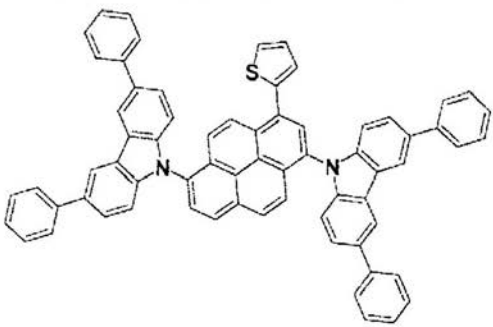
【表 1】

(31)		10
(32)		20
(33)		30
(34)		40

【表 1】

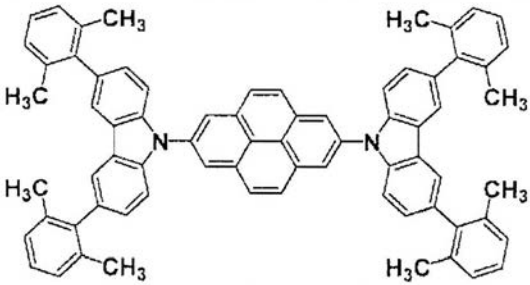
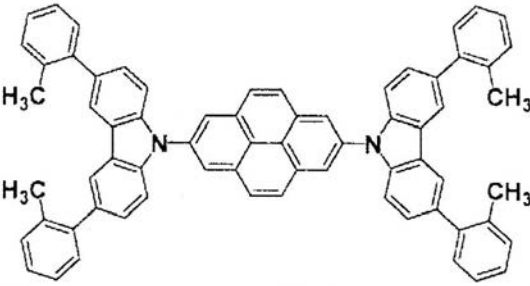
(35)	 Chemical structure (35) shows a central fluorene core substituted with two indole-like rings at the 9 and 10 positions. Each indole ring is further substituted with two 4-cyanophenyl groups. The fluorene core has methyl groups at the 2 and 7 positions.	10
(36)	 Chemical structure (36) shows a central fluorene core substituted with two indole-like rings at the 9 and 10 positions. Each indole ring is further substituted with two 4-tert-butylphenyl groups.	20
(37)	 Chemical structure (37) shows a central fluorene core substituted with two indole-like rings at the 9 and 10 positions. Each indole ring is further substituted with two 4-fluorophenyl groups.	30
(38)	 Chemical structure (38) shows a central fluorene core substituted with two indole-like rings at the 9 and 10 positions. Each indole ring is further substituted with two phenyl groups.	40

【表 1】

(39)		10
(40)		20
(41)		30

【 0 0 8 3 】

【表 1】

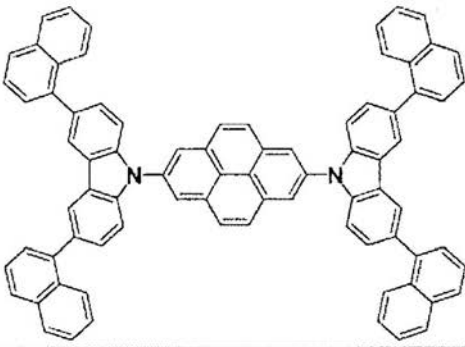
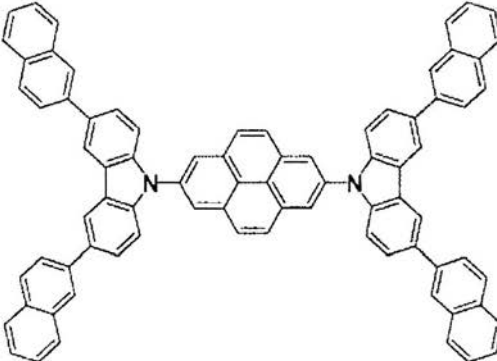
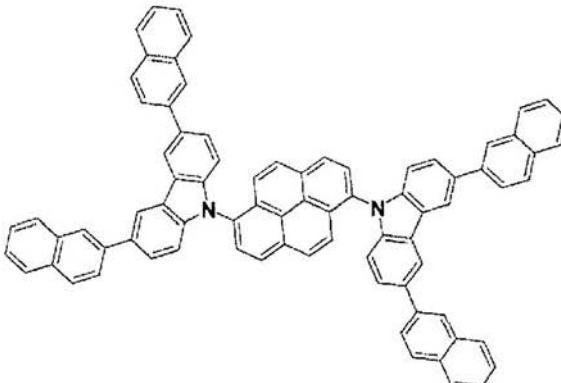
(45)	
(46)	

10

20

【 0 0 8 4 】

【表 1】

(47)		10
(48)		20
(50)		30

【0085】

本発明のN-カルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、種々の用途に用いることができる。たとえば、増感効果、発熱効果、発色効果、退色効果、蓄光効果、相変化効果、光電変換効果、光磁気効果、光触媒効果、光変調効果、光記録効果、ラジカル発生効果等の機能を発現する材料として、あるいは逆にこれらの効果を受けて発光機能を有する材料としても用いることができる。より具体的には、発光材料、光電変換材料、光記録材料、画像形成材料、フォトクロミック材料、有機EL材料、光導電材料、二色性材料、ラジカル発生材料、酸発生材料、塩基発生材料、蓄光材料、非線形光学材料、第2高調波発生材料、第3高調波発生材料、感光材料、光吸収材料、近赤外吸収材料、フォトケミカルホールバーニング材料、光センシング材料、光マーキング材料、光化学治療用増感材料、光相変化記録材料、光焼結記録材料、光磁気記録材料、光線力学療法用色素等が挙げられる。

【0086】

これらあげた種々の用途のうち、特に好ましくは、有機EL素子用材料（有機EL用材

40

50

料、有機ＥＬ材料）として用いられる。

【００８７】

有機ＥＬ素子用材料として用いる場合には、高純度の材料が要求されるが、本発明のカルバゾリル基を有する化合物は、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせて行うことができる。これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ポートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。また、昇華精製を行うことにより、材料の蒸着性の難易度を予測するのに役立つ。

10

【００８８】

ここで、本発明のカルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて作成することができる有機ＥＬ素子について詳細に説明する。

【００８９】

有機ＥＬ素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機ＥＬ素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機ＥＬ素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機ＥＬ素子の代表的な素子構成としては、（１）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、（３）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（５）陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（７）陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（８）陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

20

【００９０】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機ＥＬ素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板／陽極／正孔輸送層／電子輸送性発光層／電子注入層／電荷発生層／発光ユニット／陰極から構成される有機ＥＬ素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

30

【００９１】

本発明のカルバゾリル基を有する有機ＥＬ素子用材料は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に青色発光素子を作成する際の発光層材料として好適に用いることができる。また、本発明の有機ＥＬ素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、２種類以上の化合物を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した発光層において、他の材料と共に用いても構わない。

40

【００９２】

正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。本発明の有機ＥＬ素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化工

50

エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ であるものが好ましい。本発明の有機 EL 素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機 EL 素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0093】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許 3, 112, 197 号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭 37-16096 号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公昭 45-555 号公報、同 51-10983 号公報、特開昭 51-93224 号公報、同 55-17105 号公報、同 56-4148 号公報、同 55-108667 号公報、同 55-156953 号公報、同 56-36656 号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体（米国特許第 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開昭 55-88064 号公報、同 55-88065 号公報、同 49-105537 号公報、同 55-51086 号公報、同 56-80051 号公報、同 56-88141 号公報、同 57-45545 号公報、同 54-112637 号公報、同 55-74546 号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第 3, 615, 404 号明細書、特公昭 51-10105 号公報、同 46-3712 号公報、同 47-25336 号公報、特開昭 54-53435 号公報、同 54-110536 号公報、同 54-119925 号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第 3, 567, 450 号明細書、同第 3, 180, 703 号明細書、同第 3, 240, 597 号明細書、同第 3, 658, 520 号明細書、同第 4, 232, 103 号明細書、同第 4, 175, 961 号明細書、同第 4, 012, 376 号明細書、特公昭 49-35702 号公報、同 39-27577 号公報、特開昭 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 56-22437 号公報、西独特許第 1, 110, 518 号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第 3, 526, 501 号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第 3, 257, 203 号明細書等参照のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭 56-46234 号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭 54-110837 号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第 3, 717, 462 号明細書、特開昭 54-59143 号公報、同 55-52063 号公報、同 55-52064 号公報、同 55-46760 号公報、同 55-85495 号公報、同 57-11350 号公報、同 57-148749 号公報、特開平 2-311591 号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭 61-210363 号公報、同第 61-228451 号公報、同 61-14642 号公報、同 61-72255 号公報、同 62-47646 号公報、同 62-36674 号公報、同 62-10652 号公報、同 62-30255 号公報、同 60-93455 号公報、同 60-94462 号公報、同 60-174749 号公報、同 60-175052 号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第 4, 950, 950 号明細書）、ポリシラン系（特開平 2-204996 号公報）、アニリン系共重合体（特開平 2-282263 号公報）、特開平 1-211399 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等をあげることができる。

【0094】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭 63-295696 号公報）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第 4, 127, 412 号明細書、特開昭 53-27033 号公報、同 54-58445 号公報、同 54-149634 号公報、同 54-64299

10

20

30

40

50

号公報、同 55 - 79450 号公報、同 55 - 144250 号公報、同 56 - 119132 号公報、同 61 - 295558 号公報、同 61 - 98353 号公報、同 63 - 295695 号公報等参照)を用いることもできる。例えば、米国特許第 5,061,569 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する 4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル等や、特開平 4-308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4,4',4''-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等をあげることができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体も挙げられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料として使用することができる。

10

【0095】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-フェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-(4-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-(メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミン、N,N'-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニリル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル)-N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン、N,N'-ジ(1-ナフチル)ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

20

【0096】

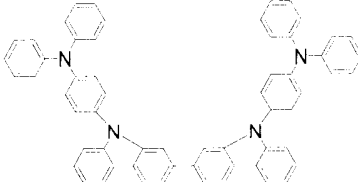
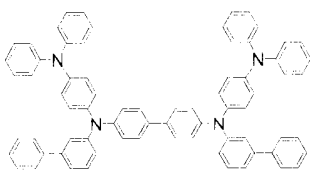
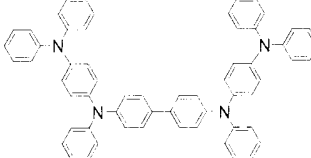
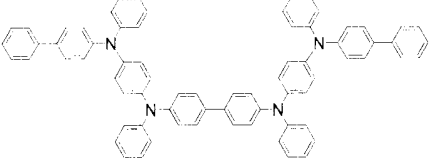
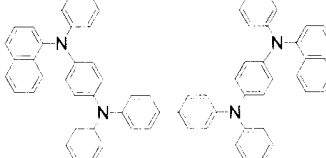
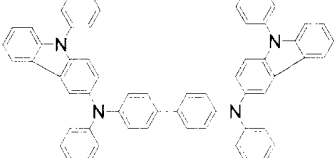
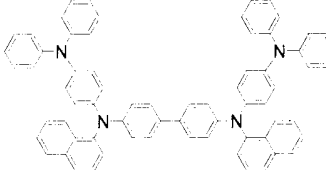
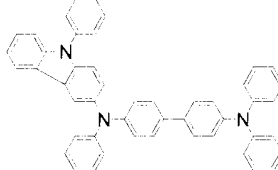
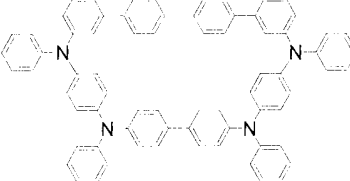
正孔注入材料として、特に好ましい例を表 2 に示す。

【0097】

30

【表 2】

表 2

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
HIM1		HIM6	
HIM2		HIM7	
HIM3		HIM8	
HIM4		HIM9	
HIM5			

10

20

30

【 0 0 9 8 】

また、本発明の化合物（有機 E L 素子用材料）と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表 3 に示す化合物も挙げられる。

40

【 0 0 9 9 】

【表 3】

表 3

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
HTM1		HTM5	
HTM2		HTM6	
HTM3		HTM7	
HTM4		HTM8	

【 0 1 0 0 】

上に説明した正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化する。正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

【 0 1 0 1 】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/有機複合材料（高分子学会予稿集，第50巻，4号，660頁，2001年発行）や、第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例として挙げられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子

10

20

30

40

50

を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【 0 1 0 2 】

上記電子注入材料の中で好ましいものとしては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体が挙げられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8 - ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8 - ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(4 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(5 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)(2 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)(4 - シアノ - 1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(4 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(5 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(2 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(5 - シアノ - 8 - ヒドロキシキノリナート)(4 - シアノ - 1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)クロロアルミニウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)(o - クレゾラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(4 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(5 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、トリス(2 - メチル - 5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(4 - シアノ - 1 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2、4 - ジメチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(1 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2、5 - ジメチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - ヒドロキシキノリナート)(4 - シアノ - 1 - ナフトラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)マンガン、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体があげられ、具体的には、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - チアゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ピフェニル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ピフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン

、2 - (4 ' - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - (4 " - ビフェニル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、2 , 5 - ピス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、1 , 4 - ピス [2 - (5 - フェニル) トリアゾリル] ベンゼン等が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいオキサジアゾール誘導体の具体例を表 4 に示す。

【 0 1 0 5 】

【 表 4 】

表 4

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
EX1		EX6	
EX2		EX7	
EX3		EX8	
EX4		EX9	
EX5		EX10	

【 0 1 0 6 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいトリアゾール誘導体の具体例を表 5 に示す。表 5 中、P h は、フェニル基を表わす。

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
ET1		ET6	
ET2		ET7	
ET3		ET8	
ET4		ET9	
ET5		ET10	

10

20

30

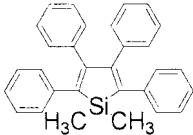
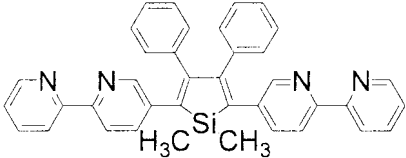
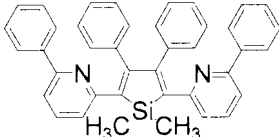
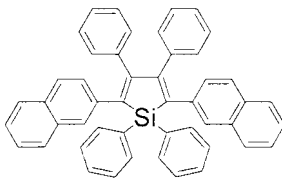
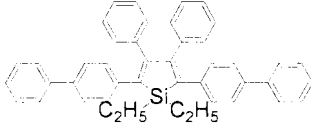
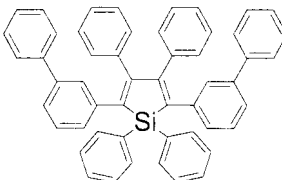
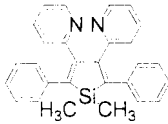
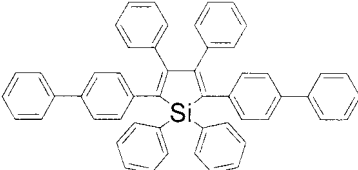
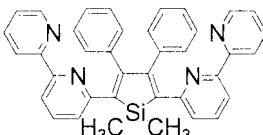
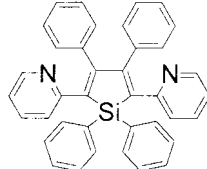
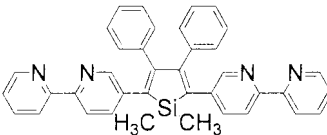
【 0 1 0 8 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいシロール誘導体としての具体例を、表 6 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 6】

表 6

化合物	化学構造	化合物	化学構造
ES1		ES6	
ES2		ES7	
ES3		ES8	
ES4		ES9	
ES5		ES10	
ES6			

【0110】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-フェニルフェノラート)ガリウム等のガリウム錯体化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

本発明の有機 E L 素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。
 注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能
 ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよい。

【 0 1 1 2 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、発光層として好適に用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を発光層中のホスト材料又はドーパント材料として使用し、他の化合物と組み合わせて発光層を形成することができるが、特に青色発光素子を作成する際のドーパント材料として好適に用いることができる。

10

【 0 1 1 3 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いて、青色から緑色の発光を得るために、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報に開示されている化合物をあげることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ（1 9 7 1）6 2 8 ~ 6 3 7 頁および 6 4 0 頁に列挙されている。

20

【 0 1 1 4 】

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭 6 3 - 2 9 5 6 9 5 号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス（8 - キノリノール）アルミニウム等の 8 - ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピントリジオン等が好適な化合物としてあげることができる。

【 0 1 1 5 】

また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第 0 3 1 9 8 8 1 号明細書や欧州特許第 0 3 7 3 5 8 2 号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平 2 - 2 5 2 7 9 3 号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第 0 3 8 7 7 1 5 号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

30

【 0 1 1 6 】

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば 1 2 - フタロペリノン（J . Appl . Phys . , 第 2 7 巻 , L 7 1 3（1 9 8 8 年））、1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、1 , 1 , 4 , 4 - テトラフェニル - 1 , 3 - ブタジエン（以上 Appl . Phys . Lett . , 第 5 6 巻 , L 7 9 9（1 9 9 0 年））、ナフタルイミド誘導体（特開平 2 - 3 0 5 8 8 6 号公報）、ペリレン誘導体（特開平 2 - 1 8 9 8 9 0 号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平 2 - 2 1 6 7 9 1 号公報、または第 3 8 回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体）、アルダジン誘導体（特開平 2 - 2 2 0 3 9 3 号公報）、ピラジン誘導体（特開平 2 - 2 2 0 3 9 4 号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平 2 - 2 8 9 6 7 5 号公報）、ピロロピロール誘導体（特開平 2 - 2 9 6 8 9 1 号公報）、スチリルアミン誘導体（Appl . Phys . Lett . , 第 5 6 巻 , L 7 9 9（1 9 9 0 年））、クマリン系化合物（特開平 2 - 1 9 1 6 9 4 号公報）、国際特許公報 WO 9 0 / 1 3 1 4 8 や Appl . Phys . Lett . , vol 5 8 , 1 8 , P 1 9 8 2（1 9 9 1）に記載されているような高分子化合物、9 , 9 ' , 1 0 , 1 0 ' - テトラフェニル - 2 , 2 ' - ビアントラセン、PPV（ポリパラフェニレンビニレン）誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、下記一般式

40

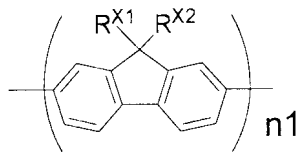
50

[6] ~ 一般式 [8] の構造をもつものが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

一般式 [6]

【 化 6 】



10

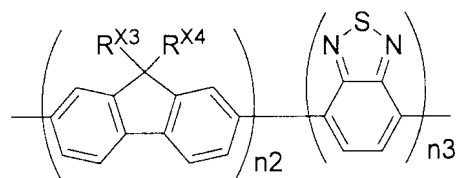
【 0 1 1 8 】

(式中、 R^{X1} および R^{X2} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n1$ は、3 ~ 100の整数を表す。)

【 0 1 1 9 】

一般式 [7]

【 化 7 】



20

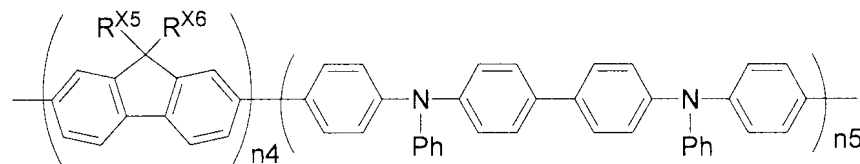
【 0 1 2 0 】

(式中、 R^{X3} および R^{X4} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n2$ および $n3$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100の整数を表す。)

【 0 1 2 1 】

一般式 [8]

【 化 8 】



30

【 0 1 2 2 】

(式中、 R^{X5} および R^{X6} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n4$ および $n5$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100の整数を表す。Phはフェニル基を表す。)

【 0 1 2 3 】

また、特開平5 - 258862号公報等に記載されている一般式 $(Rs - Q)_2 - Al - O - L3$ (式中、 $L3$ はフェニル部分を含んでなる炭素原子6 ~ 24個の炭化水素であり、 $O - L3$ はフェノラート配位子であり、 Q は置換8 - キノリノラート配位子を示し、 Rs はアルミニウム原子に置換8 - キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8 - キノリノラート環置換基を示す) で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラート)(パラ - フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2 - メチル - 8 - キノリノラート)(1 - ナフトラート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

40

【 0 1 2 4 】

白色の発光を得る場合の発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることができる。

有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させ

50

るもの（欧州特許第0390551号公報）。

同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの（特開平6-207170号公報）。

青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）。

これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0125】

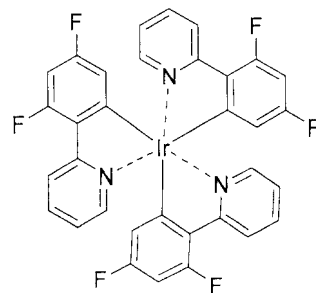
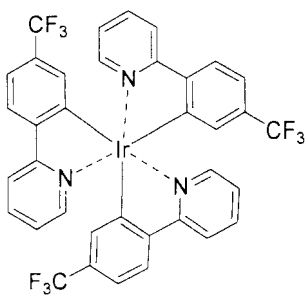
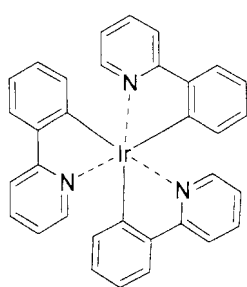
また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、リン光発光材料を用いることもできる。この場合、本発明の化合物は発光層中のホスト材料として用いることができる。ここでいうリン光発光材料とは、励起三重項状態から基底状態へ遷移する際に発光する化合物を意味する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できるリン光発光材料は、例えば有機金属錯体があげられ、ここで金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から11族の元素が対象となる。具体的にはイリジウム、白金や銅などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがあり、中心金属としては白金などが挙げられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料として好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【0126】

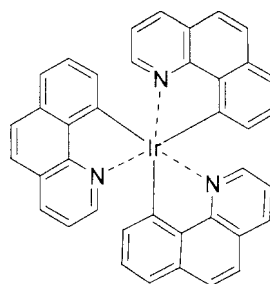
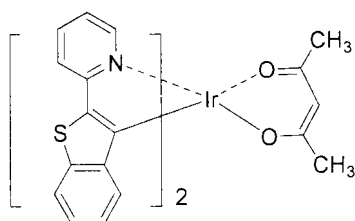
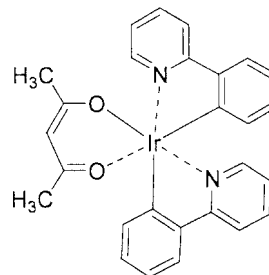
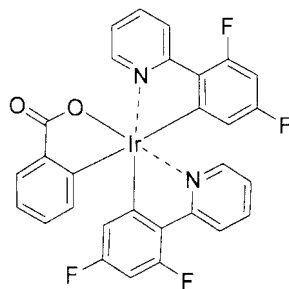
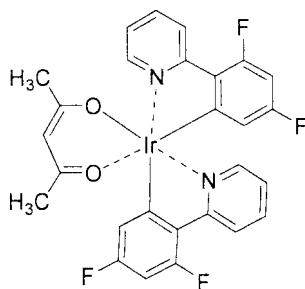
10

20

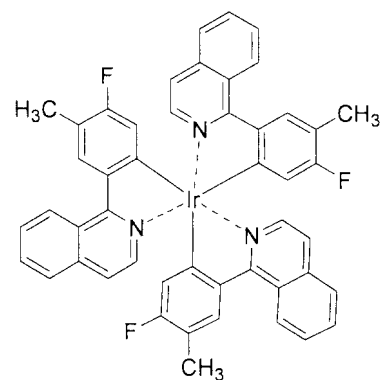
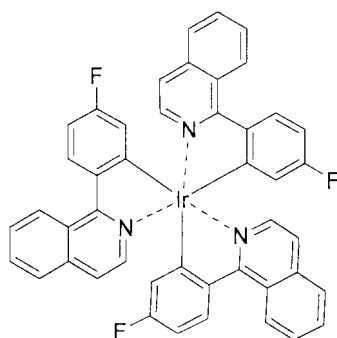
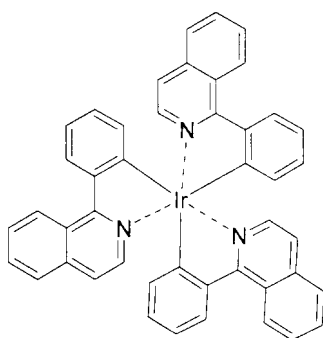
【化 9】



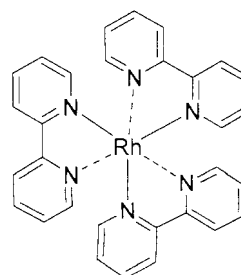
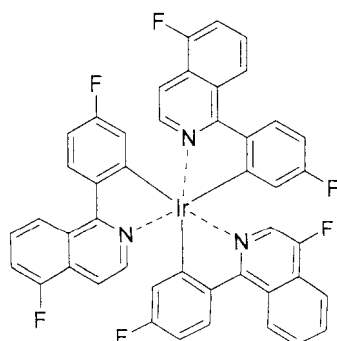
10



20

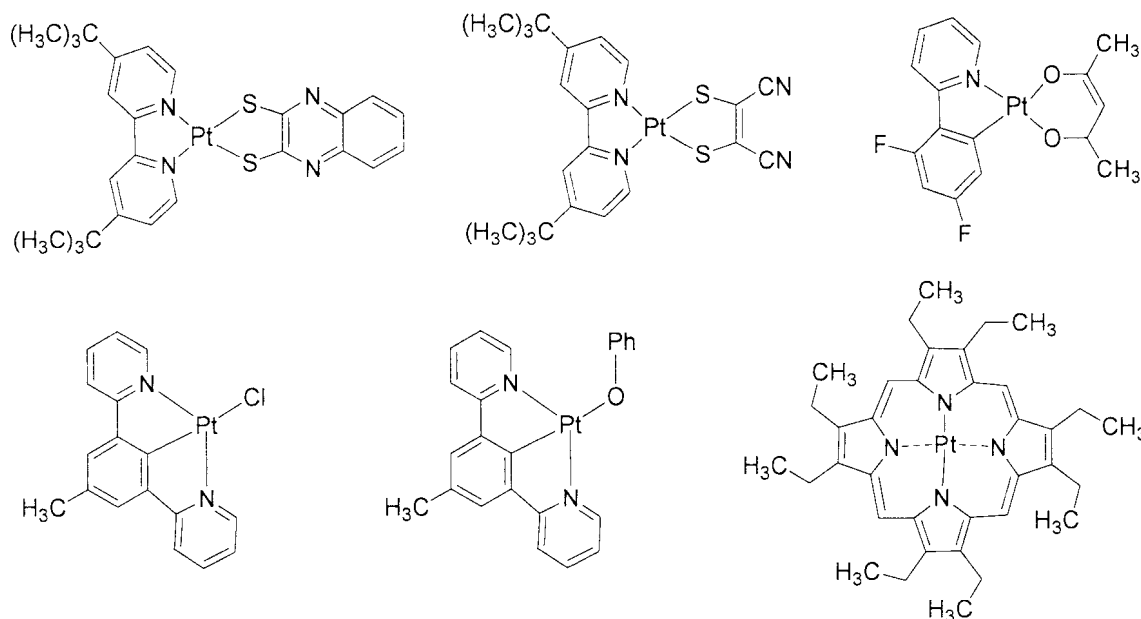


30



40

【化 10】



10

20

【0128】

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、 SnO_2 、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、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ができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm ~ 1 μm 、好ましくは10 ~ 200 nmの範囲で選択される。

30

【0129】

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm ~ 1 μm 、好ましくは50 ~ 200 nmである。

40

【0130】

本発明の有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0131】

この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400 ~ 700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いる

50

のが好ましい。

【0132】

これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。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、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

【0133】

本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。また、特表2002-534782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI (Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写) 法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

【0134】

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態また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。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1 nmから1 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がより好ましい。

【0135】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0136】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0137】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社(2003年発行)に記載されている。

【0138】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式としては、3色塗り分け方式、色変換方式、カラーフィルター方式が挙げられる。3色塗り分け方式では、シャドウマスクを使った蒸着法や、インクジェット法や印刷法が挙げられる。また、特表2002-53

10

20

30

40

50

4782や、S. T. Lee, et al., Proceedings of SID '02, p. 784 (2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LITI法ともいわれる)も用いることができる。色変換方式では、青色発光の発光層を使って、蛍光色素を分散した色変換(CCM)層を通して、青色より長波長の緑色と赤色に変換する方法である。カラーフィルター方式では、白色発光の有機EL素子を使って、液晶用カラーフィルターを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

【0139】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

【0140】

以上述べたように、本発明のカルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機EL素子は、低い駆動電圧で長時間の青色発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや各種の平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例】

【0141】

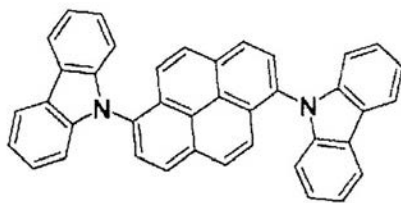
まず、本発明の合成例を説明するが、本発明はこれら合成例になんら限定されるものではない。

【0142】

参考合成例1

化合物(1)の合成方法

【化22】



【0143】

窒素雰囲気下、20℃にて、ピレン10.03g(0.021mol)を含む四塩化炭素(200ml)溶液に、臭素9.0gを含む四塩化炭素溶液(50ml)を1時間かけてゆっくりと滴下して14時間攪拌した。その後、溶液中に析出した固体を吸引ろ過した後、メタノール(50ml)と水(30ml)で洗浄した。また、母液はチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、トルエン300mlにて抽出を行った。有機層の溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。その後、得られた固体はトルエンで再結晶をし、1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレン、1,4-ジブロモピレンを得た。

【 0 1 4 4 】

10

【 0 1 4 5 】

以下に示す反応式 1 ~ 反応式 3 を組み合わせて、表 1 中の化合物を合成した。

【 0 1 4 6 】

反応式 (1)

【化 1 1】



(I I I)

40

【 0 1 4 7 】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン

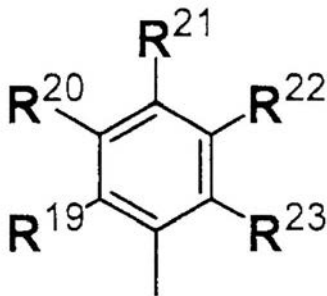
50

原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換アミノ基を表す。

R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式 [3] で表される置換もしくは未置換のフェニル基である。

一般式 [3]

【化 23】



10

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

20

合成方法としては、1, 6 - ジブロモピレン誘導体 (I) 1 当量に対して、カルバゾール誘導体 (II) を 2.2 当量用いる以外は、参考合成例 1 と同様の操作で本発明の化合物 (III) を得ることができる。

【0148】

反応式 (2)

10

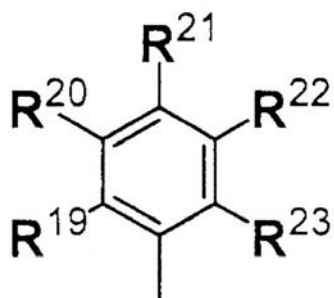


30

R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式〔3〕で表される置換もしくは未置換のフェニル基である。

40

【化 2 4】



10

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

【0150】

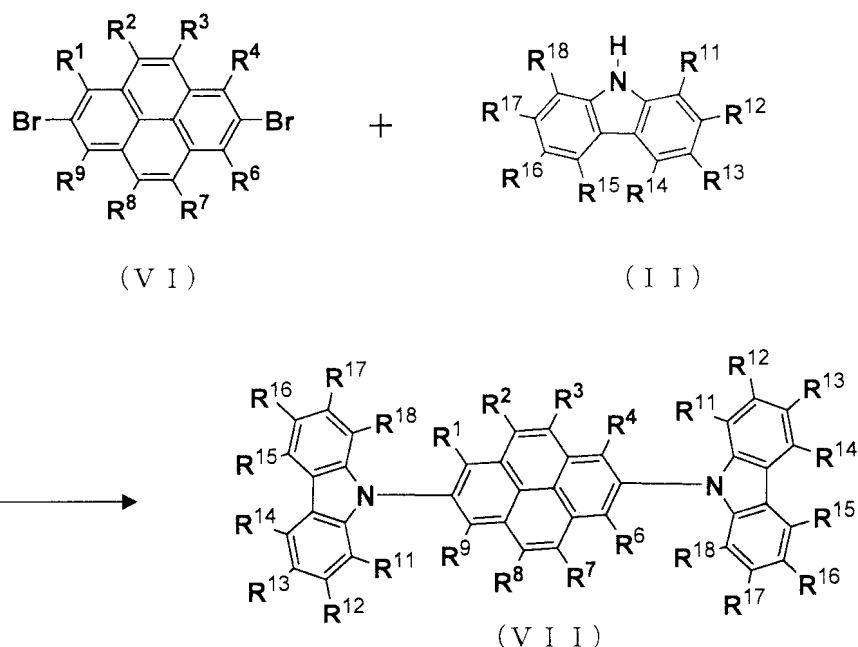
合成方法としては、合成方法としては、1,4-ジブロモピレン誘導体(IV)1当量に対して、カルbazol誘導体(II)を2.2当量用いる以外は、実施例1と同様の操作で本発明の化合物(V)を得ることができる。

20

【0151】

反応式3

【化13】



30

40

【0152】

反応式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^6 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、置換アミノ基を表す。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、および、 R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン

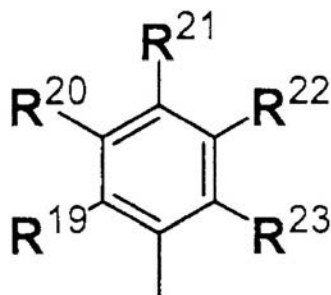
50

原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、シアノ基、置換アミノ基を表す。

R^{13} および R^{16} は、それぞれ独立に下記一般式 [3] で表される置換もしくは未置換のフェニル基である。

一般式 [3]

【化 25】



10

(式中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、シアノ基、置換シリル基、または、置換アミノ基を表す。また、 $R^{19} \sim R^{23}$ はそれぞれ隣接する基同士で結合して環を形成してもよい。)

20

【0153】

合成方法としては、5, 10 - ジブロモピレン誘導体 (VI) 1 当量に対して、カルバゾール誘導体 (II) を 2.2 当量用いる以外は、実施例 1 と同様の操作で本発明の化合物 (VII) を得ることができる。

【0154】

以上の反応式 (1) ~ 反応式 (3) を組み合わせて得られた本発明の化合物の構造については、合成例 1 と同様、マススペクトル、 ^1H - NMR、 ^{13}C - NMR によって同定した。合成した化合物のマススペクトルの測定結果を表 7 に示す。尚、化合物番号は本明細書中の表 1 に記載したものと同一である。

30

【0155】

表 7

【表 7】

合成例	化合物	マススペクトル 実測値	理論値
7	(7)	836.87	837.02
8	(8)	837.20	837.02
9	(9)	837.16	837.02
10	(10)	913.45	913.11
11	(11)	913.02	913.11
12	(12)	989.58	989.21
13	(13)	989.51	989.21
14	(14)	981.45	981.38
15	(15)	981.20	981.38
22	(22)	949.40	949.23
23	(23)	949.35	949.23
30	(30)	949.03	949.23
31	(31)	893.36	893.12
32	(32)	1005.60	1005.33
33	(33)	893.32	893.12
34	(34)	921.40	921.18
35	(35)	965.28	965.11
36	(36)	1061.35	1061.44
37	(37)	909.15	908.98
38	(38)	913.26	913.11
39	(39)	957.42	957.12
40	(40)	893.39	893.12
41	(41)	919.27	919.14

【0156】

【表 7】

45	(45)	849.08	849.23
46	(46)	893.37	893.12
47	(47)	1037.44	1037.25
48	(48)	1037.37	1037.25
50	(50)	1037.36	1037.25

【0157】

以下、本発明の化合物を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子について下記実施例により説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着（真空蒸着）は 10^{-6} Torrの真空中にて、基板の加熱や冷却といった温度制御はしない条件下で行った。また、素子の発光特性は、発光素子面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の有機EL素子を用いて特性を測定した。

【0158】

実施例 5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3のHTM5を真空蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を得た。次いで、本発明の表1中の化合物(7)を真空蒸着して膜厚20nmの発光層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成し、その上に、まずフッ化リチウムを1nm、次いでアルミニウム(Al)を150nm蒸着して電極を形成し、有機EL素子を得た。この素子を発光輝度500(cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および80の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

【0159】

10

実施例6～8、12、15～21、24～26

化合物(7)のかわりに、表1中に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例5と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度500(cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度15 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および80の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

【0160】

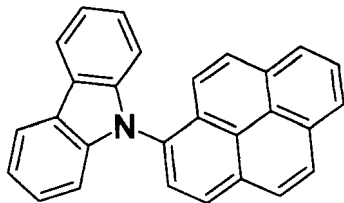
比較例1

以下に示す化合物(A)を用いて発光層を作成した以外は実施例5と同様に素子を作成した。この素子を6Vに駆動させた際の色度は、 $\text{CIE}(x, y) = (0.08, 0.03)$ の青色発光であった。この素子を発光輝度500(cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの輝度と半減寿命を測定した。また、電流密度12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および80の環境で100時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表8に示す。

20

【0161】

【化14】



化合物(A)

30

【0162】

表8

【表 8】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (hr)	電流密度 12.5 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後 の輝度 (cd/m ²)
5	(7)	>1000	760	520
6	(9)	>1000	760	610
7	(12)	>1000	560	530
8	(14)	>1000	640	600
12	(22)	>1000	550	300
15	(30)	>1000	590	550
16	(32)	>1000	560	530
17	(34)	>1000	670	610
18	(35)	>1000	560	550
19	(36)	>1000	510	560
20	(37)	>1000	570	510
21	(40)	>1000	580	510
24	(46)	>1000	580	550
25	(48)	>1000	580	520
26	(50)	>1000	670	610
比較例 1	(A)	260	170	50

【0163】

表 8 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 1 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

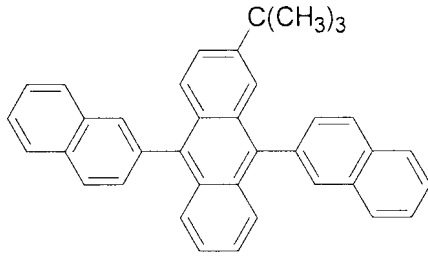
【0164】

実施例 32

ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (8) と化合物 (B) とを 5 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子を、直流 10 V で駆動させた際の外部量子効率は 4 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 13.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

【0165】

【化 15】



化合物 (B)

10

【0166】

実施例 33 ~ 35、39、40、43 ~ 48、50 ~ 52

化合物 (8) の代わりに表 9 中の化合物を用いた以外は、実施例 32 と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率がいずれも 4 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

【0167】

比較例 2

20

化合物 (8) の代わりに、化合物 (A) を用いた以外は実施例 32 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

【0168】

表 9

【表 9】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 12.5 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
32	(8)	>1000	710	680
33	(10)	>1000	730	680
34	(13)	>1000	720	650
35	(15)	>1000	690	650
39	(22)	>1000	650	600
40	(23)	>1000	650	590
43	(31)	>1000	640	590
44	(33)	>1000	560	510
45	(36)	>1000	530	490
46	(37)	>1000	510	460
47	(39)	>1000	580	530
48	(40)	>1000	590	460
50	(46)	>1000	540	490
51	(48)	>1000	530	500
52	(50)	>1000	550	500
比較例 2	(A)	750	200	120

【0169】

表 9 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 2 で作成した素子よりも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

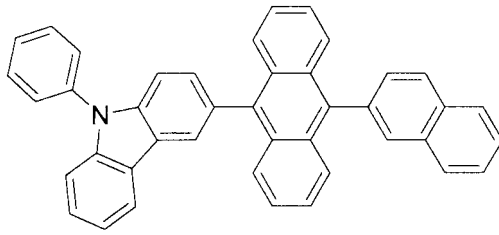
【0170】

実施例 54

ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM3 を真空蒸着して膜厚 70 nm の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (7) と化合物 (C) とを 3 : 100 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の発光層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li₂O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子を、直流 10 V で駆動させた際の外部量子効率は 4 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 13.5 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 10 に示す。

【0171】

【化 16】



化合物 (C)

10

【0172】

実施例 55、56、60～62、64、65

化合物 (7) の代わりに表 9 中の化合物を用いた以外は、実施例 54 と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率がいずれも 4 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 10 に示す。

【0173】

表 10

【表 10】

20

実施例	化合物	輝度半減寿命 (hr)	電流密度 12.5 mA/cm^2	
			初期輝度 (cd/m^2)	80 °C、100 時間後の 輝度 (cd/m^2)
54	(7)	>1000	770	670
55	(9)	>1000	690	620
56	(12)	>1000	680	570
60	(30)	>1000	780	700
61	(33)	>1000	790	620
62	(36)	>1000	740	680
64	(45)	>1000	720	670
65	(48)	>1000	750	650

30

【0174】

表 10 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、長寿命で且つ、高い輝度が得られた。

40

【0175】

実施例 69

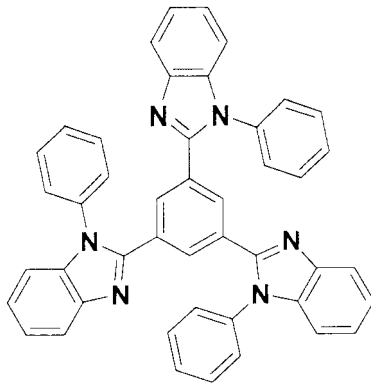
ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM8 を真空蒸着して膜厚 80 nm の正孔注入層を得た。次に、化合物 (B) と化合物 (11) とを 100 : 3 の重量組成比で共蒸着して膜厚 30 nm の発光層を形成した。さらに化合物 (D) を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウム (Li_2O) を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率は 3 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 12.5 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を

50

表 1 1 に示す。

【 0 1 7 6 】

【 化 1 7 】



化合物 (D)

10

【 0 1 7 7 】

実施例 7 0、7 1、7 6 ~ 8 1、8 5、8 6

化合物 (1 1) のかわりに表 1 0 中の化合物を用いた以外は、実施例 6 9 と同様に素子を作成した。これら素子は、直流電圧 1 0 V での外部量子効率はいずれも 3 % 以上を示し、また、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 2 . 5 m A / c m² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 1 に示す。

20

【 0 1 7 8 】

比較例 3

化合物 (1 1) のかわりに化合物 (A) を用いた以外は、実施例 6 9 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 2 . 5 m A / c m² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 1 1 に示す。

30

【 0 1 7 9 】

表 1 1

【表 1 1】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	100℃、100時間後 の輝度 (cd/m ²)
69	(11)	>1000	570	520
70	(12)	>1000	500	480
71	(15)	>1000	590	460
76	(32)	>1000	580	450
77	(33)	>1000	550	430
78	(35)	>1000	540	410
79	(36)	>1000	530	400
80	(38)	>1000	550	425
81	(41)	>1000	520	400
85	(45)	>1000	500	380
86	(46)	>1000	580	450
比較例 3	(A)	450	230	160

【0180】

表 1 1 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例 3 で作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

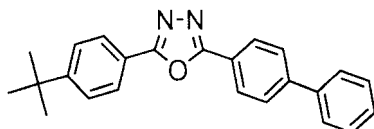
【0186】

実施例 90

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸、Bayer 社製 BAYTRON PVP CH8000) をスピンコート法にて製膜し、膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、PVK (ポリビニルカルバゾール) を 60% および、化合物 (40) を 3% および電子輸送材料 (化合物 (G)) 37% を 2.0 wt% の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により 70 nm の膜厚の発光層を得た。さらにその上に、Ca を 20 nm 蒸着した後、Al を 200 nm 蒸着して電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子について通電試験を行ったところ、最大発光輝度 640 cd/m² の青色発光が得られた。

【0187】

【化 20】



化合物 (G)

【0188】

以上のように、本発明で示された N-カルバゾリル基を有する有機エレクトロルミネッ

センス素子用材料を用いることにより、高い性能のＥＬ素子が作成できる。比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機ＥＬ素子の高い発光効率、低駆動電圧化、長寿命化、高色純度な青色発光が達成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01) C 0 7 D 401/14
H 0 5 B 33/14 B

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 1 6 1 4 6 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 9 7 9 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 K 1 1 / 0 6
C 0 7 D 2 0 9 / 8 0
C 0 7 D 2 0 9 / 8 2
C 0 7 D 4 0 1 / 1 4
C 0 7 D 4 0 9 / 1 4
H 0 1 L 5 1 / 5 0
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及其用途		
公开(公告)号	JP5423171B2	公开(公告)日	2014-02-19
申请号	JP2009145925	申请日	2009-06-19
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司		
[标]发明人	玉野美智子 早川純平		
发明人	玉野 美智子 早川 純平		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D209/80 C07D409/14 C07D401/14 H01L51/50		
FI分类号	C09K11/06.645 C09K11/06.660 C07D209/82 C07D209/80 C07D409/14 C07D401/14 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/GG06 4C063/AA05 4C063/BB01 4C063/CC12 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/EE05 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB40 4C204/EB01 4C204/EB02 4C204/EB03 4C204/FB07 4C204/GB01 4C204/GB03 4C204/GB07 4C204/GB11 4C204/GB14 4C204/GB19		
审查员(译)	滨野隆		
其他公开文献	JP2011001475A5 JP2011001475A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：提供具有N-咔唑基的化合物，其具有作为有机EL器件的蓝色发光材料的优异性能并且表现出高玻璃化转变温度 (Tg) 。 由下列通式[1]表示的化合物。通式[1] 在该式中，R 1至R 10表示氢原子，卤原子，氰基，甲硅烷基，N-咔唑基等。R1-R10中的两个是N-咔唑基。 【选择图】无

