

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5584702号  
(P5584702)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B 33/14	B
<b>CO 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B 33/22	D
<b>CO 7 D 409/14</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B 33/22	B
<b>CO 7 D 209/88</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 K 11/06	6 9 0
<b>CO 7 D 209/86</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 7 D 409/14	

請求項の数 6 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-547574 (P2011-547574)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成22年12月21日(2010.12.21)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/073022		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02011/081061	(74) 代理人	100132230
(87) 国際公開日	平成23年7月7日(2011.7.7)		弁理士 佐々木 一也
審査請求日	平成25年9月19日(2013.9.19)	(74) 代理人	100082739
(31) 優先権主張番号	特願2009-297902 (P2009-297902)		弁理士 成瀬 勝夫
(32) 優先日	平成21年12月28日(2009.12.28)	(74) 代理人	100087343
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	小川 淳也
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鉄化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

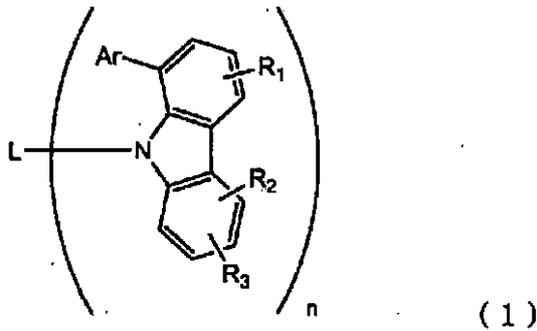
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

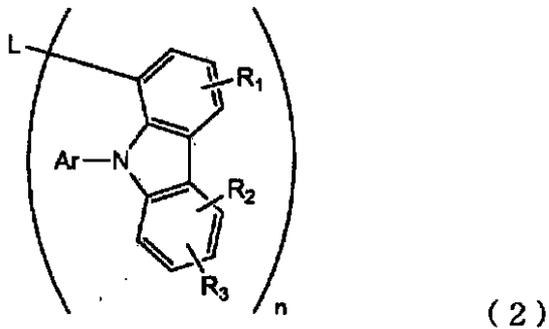
基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、カルバゾール環の1位及び9位に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を置換基として有し、該芳香族基の少なくとも一方が2環以上の環から形成される縮環構造を有し、総炭素数20～80のカルバゾール化合物を含む有機層を有すること、及びカルバゾール化合物を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】

カルバゾール化合物が、一般式(1)又は(2)で表される請求項1に記載の有機電界発光素子。



10



一般式(1)及び(2)中、Arはそれぞれ独立して炭素数6~24の芳香族炭化水素基及び炭素数3~23の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表し、Lは炭素数6~30の芳香族炭化水素基及び炭素数3~30の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表し、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~11のシクロアルキル基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基を表し、 $n$ は1~3の整数を表す。 $n$ が2以上の場合、複数のAr及び $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ同一であっても異なっても良い。ただし、Ar及びLのうち少なくとも1つは2環以上の環から形成される縮環構造の芳香族基である。

20

【請求項3】

Ar及びLの両者又は一方が下記一般式(3)で表される芳香族化合物から生じる1価又は $n$ 価の芳香族基である請求項2に記載の有機電界発光素子。

30



ここで、 $X_1$ はそれぞれ独立して $CR_4$ 又は窒素を表し、Yは-O-、-S-又は-NR<sub>5</sub>-を表し、Zは直接結合、-O-、-S-、-NR<sub>6</sub>-、-CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-又は下記式(Z-1)で表される基を表し、 $R_4 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~11のシクロアルキル基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基を表す。但し、上記芳香族基がArである場合は1価の芳香族基であり、Lである場合は $n$ 価の芳香族基である。

40



【請求項4】

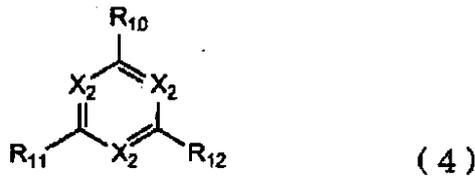
一般式(3)において、Zが直接結合である請求項3に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】

Ar又はLの一方が下記一般式(4)で表される芳香族化合物から生じる1価又は $n$ 価

50

の芳香族基である請求項 2 に記載の有機電界発光素子。



ここで、 $X_2$  はそれぞれ独立して  $CR_9$  又は窒素を表し、 $R_9 \sim R_{12}$  はそれぞれ独立して水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 11 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を表す。但し、上記芳香族基が  $Ar$  である場合は 1 価の芳香族基であり、 $L$  である場合は  $n$  価の芳香族基である。

10

【請求項 6】

燐光発光ドーパントの発光波長が 550 nm 以下に発光極大波長を有する請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特定構造のカルバゾール化合物を用いた有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

一般に、有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という）は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち、有機 EL 素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

【0003】

近年、有機薄膜を用いた有機 EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と 8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3 という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用化を目指して進められてきた。

30

【0004】

また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と Alq3 からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3 ~ 4 倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献 1 に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に燐光発光ドーパント材料の研究が多数行われている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特表 2003-515897号公報

【特許文献 2】特開 2001-313178号公報

【特許文献 3】W02009/086028号公報

50

【特許文献4】特開 2005-093159号公報

【特許文献5】CN101126020号公報

【特許文献6】CN101139317号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424

【0007】

高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ピフェニル(以下、CBPという)と、非特許文献1で紹介されている1,3-ジカルバゾリルベンゼン(以下、mCPという)が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>という)に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合、正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光効率が低下する。一方で、mCPは、ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C2'] (ピコリナト)イリジウム錯体(以下、FIrpicという)に代表される青色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合に比較的良好な発光特性を示すが、特に耐久性の観点から実用上満足できるものではない。

10

【0008】

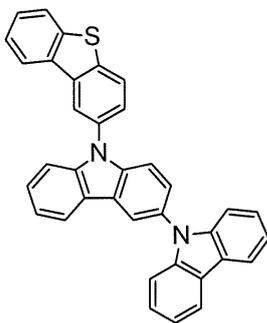
前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、両電荷(正孔・電子)注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。その中でも、三重項励起エネルギー(以下、T1エネルギーという)のより高いホスト材料が好ましい。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

20

【0009】

特許文献3においては、発光材料として以下に示すようなカルバゾール化合物が開示されている。

【0010】



30

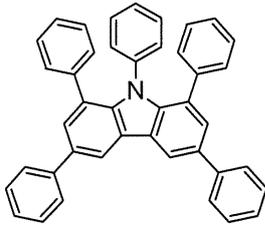
【0011】

上記化合物は中心のカルバゾール環の9位がジベンゾチオフェニル基で置換されているが、1位には置換基を有せず、3位がカルバゾリル基で置換された構造であるため、両電荷に対する安定性が低く、実用的ではない。

40

【0012】

また、特許文献4においては、発光材料として以下に示すようなカルバゾール化合物が開示されている。



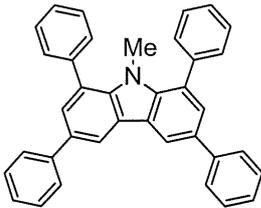
## 【 0 0 1 3 】

上記化合物は、1,9位の置換基がいずれもフェニル基であるため、電荷バランスが悪く、十分な発光効率が得られない。

10

## 【 0 0 1 4 】

また、特許文献5においては、発光材料として以下に示すようなカルバゾール化合物が開示されている。



20

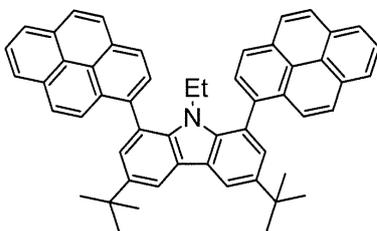
## 【 0 0 1 5 】

上記化合物は、1位がフェニル基、9位がメチル基で置換されているが、9位がアルキル基であることから共役が大きく広がり、T1エネルギーが低下し、十分な発光効率が得られない。更に、9位がアルキル基であることから上記化合物を用いた有機EL素子は耐久性が著しく低下する。

## 【 0 0 1 6 】

また、特許文献6においては、発光材料として以下に示すようなカルバゾール化合物が開示されている。

30



## 【 0 0 1 7 】

上記化合物は、1位がピレニル基であり、2環以上の芳香族基であるが、9位がアルキル基であることから共役が大きく広がり、T1エネルギーが低下し、十分な発光効率が得られない。更に、9位がアルキル基であることから上記化合物を用いた有機EL素子は耐久性が著しく低下する。

40

## 【 0 0 1 8 】

上記のように、特許文献3では、カルバゾールに2環以上の縮合芳香族基が置換した化合物が開示されているが、隣接する1,9位に置換基を有する化合物を示すものではない。また、特許文献4～6では、1,9位に置換基を有する化合物が開示されているものの、1,9位がいずれも単環のアリール基、もしくは、9位がアルキル基である化合物である。したがって、1,9位に芳香族置換基を有し、かつ何れか一方が縮合環である化合物を開示するものはない。

50

## 【 0 0 1 9 】

このようにカルバゾール誘導体は、その優れた電荷移動特性や電気化学的な安定性を有しているため、数多くの検討がなされているが、燐光発光素子用材料として実用化するには、まだ十分な特性とはいえず、更なる改良が求められている。

## 【 発 明 の 概 要 】

## 【 0 0 2 0 】

有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

10

## 【 0 0 2 1 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、1,9位が芳香族基で置換され、かつ少なくとも一方が縮合環である1,9位置換カルバゾール化合物を燐光発光素子用材料として有機EL素子に用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 2 2 】

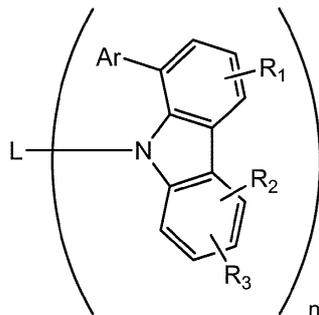
本発明は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、カルバゾール環の1位及び9位に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を置換基として有し、該芳香族基の少なくとも一方が2環以上の環から形成される縮環構造を有し、総炭素数20～80のカルバゾール化合物を燐光発光素子用材料として含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。

20

## 【 0 0 2 3 】

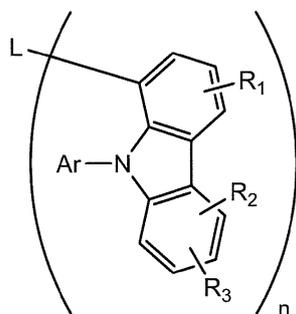
上記カルバゾール化合物としては、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物が好ましいものとして挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】



(1)

30



(2)

40

## 【 0 0 2 5 】

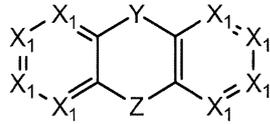
一般式(1)及び(2)中、Arはそれぞれ独立して炭素数6～24の芳香族炭化水素基及び炭素数3～23の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表し、Lは炭素数6～30の芳香族炭化水素基及び炭素数3～30の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～17の芳香族複素環

50

基を表し、 $n$ は1～3の整数を表す。 $n$ が2以上の場合、複数の $A_r$ 及び $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ同一であっても異なっていても良い。ただし、 $A_r$ 及び $L$ のうち少なくとも1つは2環以上の環から形成される縮環構造の芳香族基である。

## 【0026】

一般式(1)又は(2)において、 $A_r$ 及び $L$ の両者又は一方が下記一般式(3)で表される芳香族化合物から生じる1価又は $n$ 価の芳香族基であることが好ましい。



(3)

10

## 【0027】

一般式(3)において、 $X_1$ はそれぞれ独立して $CR_4$ 又は窒素を表し、 $Y$ は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR_5-$ を表し、 $Z$ は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_6-$ 、 $-CR_7R_8-$ 又は下記式( $Z-1$ )で表される基を表し、 $R_4 \sim R_8$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～17の芳香族複素環基を表す。但し、一般式(3)から生じる芳香族基が $A_r$ である場合は1価の芳香族基であり、 $L$ である場合は、 $n$ 価の芳香族基である。

20



(Z-1)

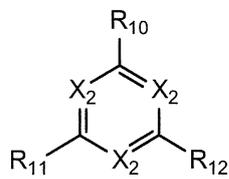
## 【0028】

また、一般式(3)において、 $Z$ が直接結合であることが好ましい。

## 【0029】

一般式(1)又は(2)において、 $A_r$ 又は $L$ の一方が下記一般式(4)で表される芳香族化合物から生じる1価又は $n$ 価の芳香族基であることも好ましい。

30



(4)

## 【0030】

一般式(4)において、 $X_2$ はそれぞれ独立して $CR_9$ 又は窒素を表し、 $R_9 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～17の芳香族複素環基を表す。但し、一般式(4)から生じる芳香族基が $A_r$ である場合は1価の芳香族基であり、 $L$ である場合は $n$ 価の芳香族基である。

40

## 【0031】

燐光発光素子用材料を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、及び正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも1つの層であることが望ましい。また、燐光発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることが望ましい。そして、燐光発光ドーパントの発光波長が550nm以下に発光極大波長を有することが望ましい。

## 【0032】

50

カルバゾールの9位は、電子密度が高く、反応性が高いことが知られており、未置換の場合においては9位の水素が、アルキル基で置換された構造においては9位に結合した炭素及び水素が活性であり、有機EL素子に用いた場合、耐久性を著しく低下させる。このため、有機EL素子の耐久性を向上させるためには、9位を芳香族基で置換したカルバゾール化合物を用いることが必須となる。更に、カルバゾール上の隣り合う1,9位が芳香族基で置換され、その芳香族基の少なくとも一方は2環以上の環から形成される縮環構造を有する芳香族基とすることにより、骨格のひずみが大きくなり、各置換基上に分布する分子軌道の広がりを抑えることができる。電気化学的な安定性(対酸化・対還元安定性)は、それらに寄与する分子軌道(酸化では最高被占軌道(HOMO)、還元では最低空軌道(LUMO))が深く関わっており、分子自体の両電荷に対する安定性を向上させるためには、耐酸化安定性の高い部位にHOMO、耐還元安定性の高い部位にLUMOが分布するような分子設計が必要不可欠である。上述の分子軌道の広がりを抑える効果により、分子軌道を対酸化・還元耐久性の高い部位に分布させることができ、良好な耐電荷安定性を有することができると考えられる。加えて、化合物全体のひずみが大きくなることで、分子全体の共役の広がりを抑え、T1エネルギーを向上させることができると考えられる。以上の効果により、本発明で用いるカルバゾール化合物は、良好な耐電荷安定性を有し、よりT1エネルギーの高い燐光ホスト材料を得ることができると推測される。

10

#### 【0033】

本発明で用いるカルバゾール化合物は、上述の分子軌道の広がりを制御できることで、それぞれの電荷注入障壁をより低く調節することができると考えられる。これにより、発光層中に該燐光発光素子用材料を含む場合、電荷のバランスが良好になり、再結合確率が向上する。以上の点から、該燐光発光素子用材料を用いた有機EL素子は、高い発光効率を達成する。加えて、該燐光発光素子用材料は良好なアモルファス特性と高い熱安定性を示し、また電気化学的に安定であることから、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現する。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】有機EL素子の一例の断面図を示す。

【図2】化合物1の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図3】化合物2の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

30

【図4】化合物18の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図5】化合物82の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図6】化合物83の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図7】化合物H-1の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図8】化合物H-2の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0035】

本発明で用いるカルバゾール化合物は、カルバゾール環の1位及び9位に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を置換基として有し、該芳香族基の少なくとも一方が2環以上の環から形成される縮環構造を有するカルバゾール化合物である。また、1位及び9位に置換する置換基は芳香族基であり、ここで、芳香族基は芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基を含む意味である。ここで、本発明で用いるカルバゾール化合物を1,9位置換カルバゾール化合物とも言う。

40

#### 【0036】

好ましい1,9位置換カルバゾール化合物は、上記前記一般式(1)又は(2)で表される。一般式(1)、(2)において、Arは炭素数6~24の芳香族炭化水素基及び炭素数3~23の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表す。この芳香族基は置換基を有しても、有しなくともよい。

#### 【0037】

置換基を有しない芳香族基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ピリジン、ピリミジ

50

ン、トリアジン、フラン、チオフェン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、インドール、キノリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、カルバゾール、アクリジン、フェナントロリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾアゼピン、トリベンゾアゼピン等から1個の水素をとって生じる1価の芳香族基が挙げられる。

【0038】

置換基を有する芳香族基の好ましい具体例としては、上記置換基を有しない芳香族基に置換基が置換した芳香族基がある。この置換基の具体例としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数3~11のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。本明細書において、Ar及びLで表わされる芳香族基の炭素数は置換基の炭素数を含めない数である。しかし、置換基の炭素数を含めて計算した場合であっても上記範囲内にあることが好ましい。また、本発明において2つ以上のカルバゾール環を有する場合、少なくとも1つが1,9位に上記芳香族基で置換されたカルバゾール環であればよい。このカルバゾール環を中心のカルバゾール環という。更に、この中心のカルバゾール環の他の位置にカルバゾールが置換してもよい。

10

【0039】

一般式(1)及び(2)において、Arとしては上記一般式(3)又は一般式(4)で表される芳香族化合物から生じる1価の芳香族基が好ましく挙げられる。一般式(3)及び(4)の説明は後記する。

20

【0040】

一般式(1)又は(2)において、Lは炭素数6~30の芳香族炭化水素基又は炭素数3~30の芳香族複素環基から選ばれる芳香族基を表す。この芳香族基は置換基を有しても、有しなくともよい。

【0041】

置換基を有しない芳香族基の好ましい具体例としては、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、インドール、キノリン、イソキノリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、カルバゾール、アクリジン、フェナントロリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾアゼピン又はトリベンゾアゼピンからn個の水素を除いて生じるn価の基が挙げられる。

30

【0042】

置換基を有する芳香族基の具体例としては、上記置換基を有しない芳香族基に置換基が置換した芳香族基がある。この置換基の好ましい具体例としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基である。また、上記置換基は更に置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、好ましい具体例としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数3~11のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基又はイソキノリル基である。

40

【0043】

また、Ar及びLは上記置換基を有しない芳香族基が複数連結された芳香族基であることもよい。この場合、中心のカルバゾール環に結合する芳香族基とそれに置換する芳香族基からなると考えることができる。このような芳香族基の具体例としては、ビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルカルバゾール等から生じる1価又はn価の基が挙げられる。

【0044】

一般式(1)及び(2)において、Lは中心のカルバゾール環の1位又は9位に置換する

50

。nが2又は3の場合は、中心のカルバゾール環の他に他のカルバゾール環とも結合するが、他のカルバゾール環との連結位置は限定されず、末端の環であっても中央部の環であっても構わない。

【0045】

一般式(1)又は(2)において、Ar又はLのうち少なくとも1つは2環以上の環から形成される縮環構造を有する芳香族基である。ここで、縮環構造を有する芳香族基が置換基を有する場合、縮環構造を有する芳香族基が中心のカルバゾール環に直接結合すればよく、これに置換する芳香族基を有する場合は、この芳香族基の環は単環であっても良い。好ましくは、Ar又はLのうち少なくとも1つは2環以上の環から形成される芳香族複素環であり、より好ましくは一般式(3)で表される縮環構造である。

10

【0046】

一般式(1)又は(2)において、Ar又はLが一般式(4)で表されることも好ましい。この場合、一方が一般式(4)で表されるときは、他方は2環以上の環から形成される縮環構造を有する芳香族基である。

【0047】

一般式(1)又は(2)において、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~11のシクロアルキル基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基を表す。好ましくは水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、カルバゾリル基である。より好ましくは水素、フェニル基、カルバゾリル基である。R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>が水素以外の基である場合、これらの基は置換基を有しても良く、好ましい置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数3~11のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。

20

【0048】

一般式(1)又は(2)において、nは1~3の整数を表す。好ましくは1又は2である。

【0049】

一般式(1)又は(2)において、nが2以上の場合、複数のAr及びR<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>はそれぞれ同一であっても異なっても良い。

30

【0050】

一般式(3)において、X<sub>1</sub>はそれぞれ独立してCR<sub>4</sub>又は窒素を表す。好ましくはCR<sub>4</sub>である。Yは-O-、-S-又は-NR<sub>5</sub>-を表す。好ましくは-S-又は-NR<sub>5</sub>-である。Zは直接結合、-O-、-S-、-NR<sub>6</sub>-、-CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-又は式(Z-1)で表される基を表す。好ましくは直接結合、-O-、-S-又は-NR<sub>6</sub>-であり、より好ましくは直接結合である。

【0051】

上記R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~11のシクロアルキル基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基を表す。R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>の少なくとも1つは水素であることがよい。一般式(3)の化合物から生じる芳香族基が、1個又はn個の芳香族基となるときは、R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>の内の1個又はn個が外れて直接結合となる。この直接結合の1つは中心のカルバゾール環の1位又は9位に結合する。Lが2以上の直接結合を有する場合、他の直接結合は他のカルバゾール環と結合する。

40

【0052】

R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>は好ましくは水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、カルバゾリル基である。より好ましくは水素、フェニル基、カルバゾリル基である。R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>が水素以外の基である場合、これらの基は置換基を有しても良く、好ましい置換基としては、炭

50

素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基、アセチル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 3 ~ 11 のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。

【0053】

一般式(4)において、 $X_2$ はそれぞれ独立して $CR_9$ 又は窒素を表す。好ましくは $CR_9$ である。

【0054】

一般式(4)において、 $R_9 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立して水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 11 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 17 の芳香族複素環基を表す。一般式(4)の化合物から生じる芳香族基が、1価又は $n$ 価の芳香族基となる場合は、 $R_9 \sim R_{12}$ の内の1個又は $n$ 個が外れて直接結合となる。この直接結合の1つは中心のカルバゾール環の1位又は9位に結合する。 $L$ が2以上の直接結合を有する場合、他の直接結合は他のカルバゾール環と結合する。

10

【0055】

$R_9 \sim R_{12}$ は好ましくは水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、カルバゾリル基である。より好ましくは水素、フェニル基、カルバゾリル基である。 $R_9 \sim R_{12}$ が水素以外の基である場合、これらの基は置換基を有しても良く、好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基、アセチル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 3 ~ 11 のヘテロアリール基である。より好ましくは、フェニル基、ナフチル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。

20

【0056】

一般式(1)又は(2)において、 $T1$ エネルギーは2.85(eV)以上である。好ましくは2.90以上であり、より好ましくは3.00以上である。

【0057】

なお、本明細書でいう $T1$ エネルギーの値は、米国Gaussian社製の分子計算用ソフトウェアであるGaussian03を用いて求めた値であり、B3LYP/6-31G\*B3LYP/cc-pVDZレベルの構造最適化計算により算出した値と定義する。

【0058】

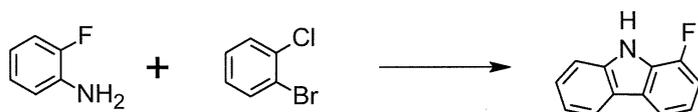
本発明で用いる1,9位置換カルバゾール化合物は、1位がハロゲン原子で置換されたカルバゾール誘導体を出発原料とし、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

30

【0059】

例えば、1位がフッ素原子で置換されたカルバゾール誘導体の1-フルオロカルバゾール骨格は、Angew. Chem. Int. Ed., 2007, No. 46, p1627 - p1629に示される合成例を参考に以下反応式により合成することができる。

【0060】

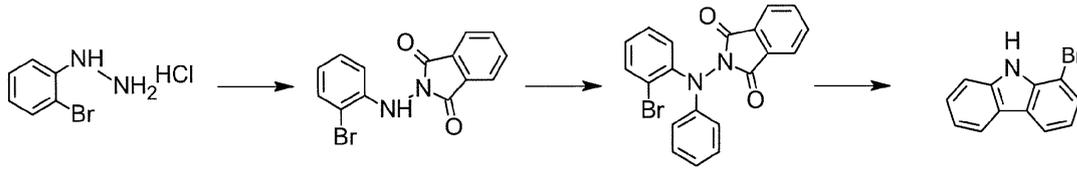


40

【0061】

例えば、1位が臭素原子で置換されたカルバゾール誘導体の1-ブロモカルバゾール骨格は、Synlett, 2000, No. 30, p131 - p140ならびに、J. Org. Chem., 2001, No. 66, p8612 - p8615に示される合成例を参考に以下反応式により合成することができる。

【0062】

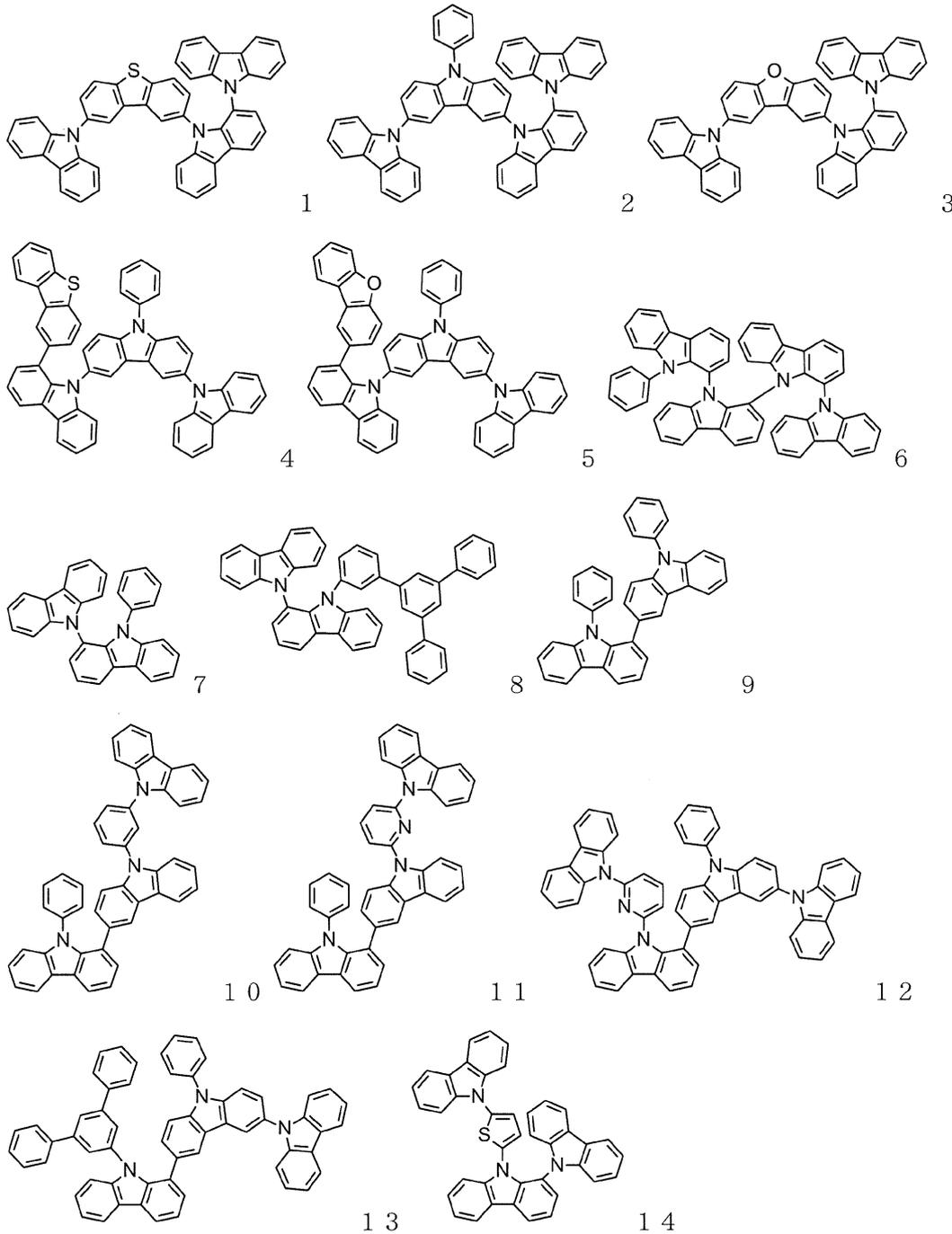


## 【 0 0 6 3 】

一般式(1)又は(2)で表される1,9位置換カルバゾール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で用いる1,9位置換カルバゾール化合物はこれらに限定されない。

10

## 【 0 0 6 4 】

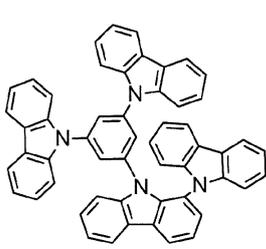


20

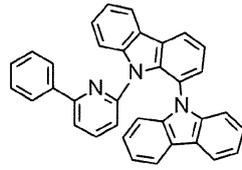
30

40

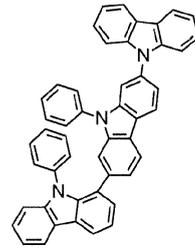
## 【 0 0 6 5 】



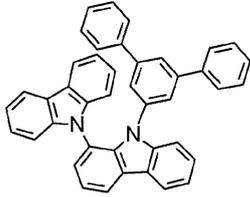
15



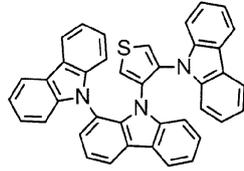
16



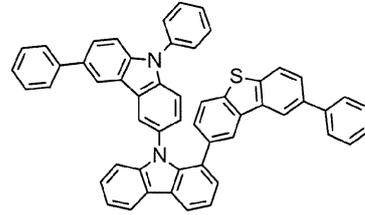
17



18

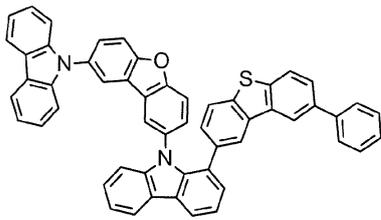


19

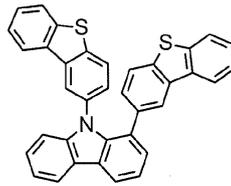


20

10

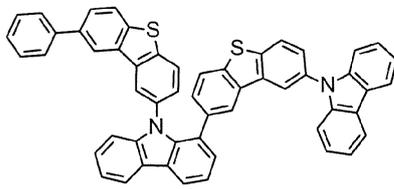


21

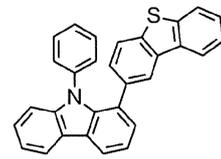


22

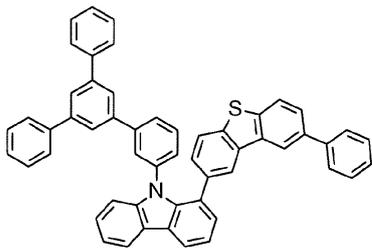
20



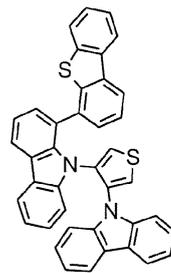
23



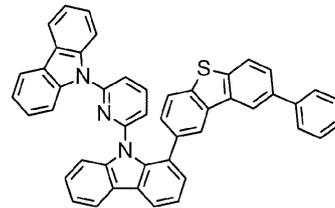
24



25

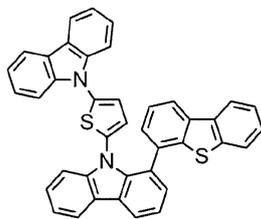


26

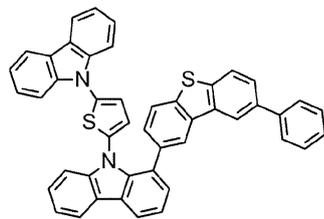


27

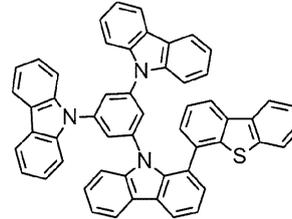
30



28



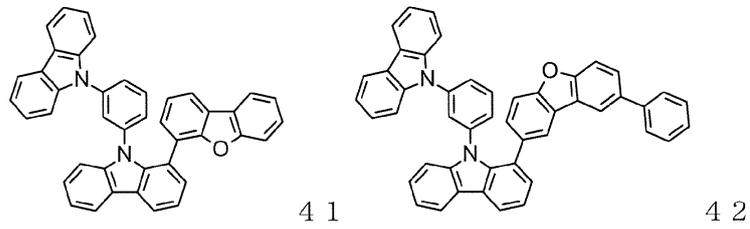
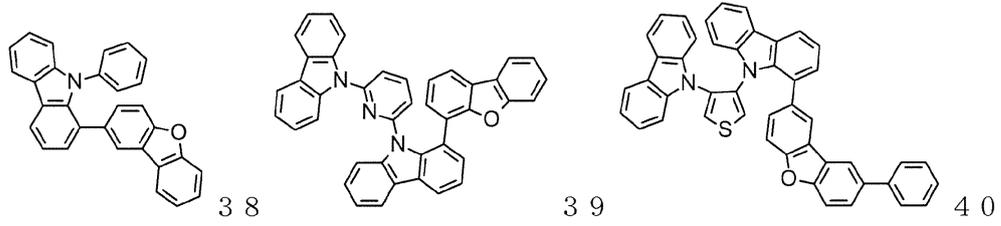
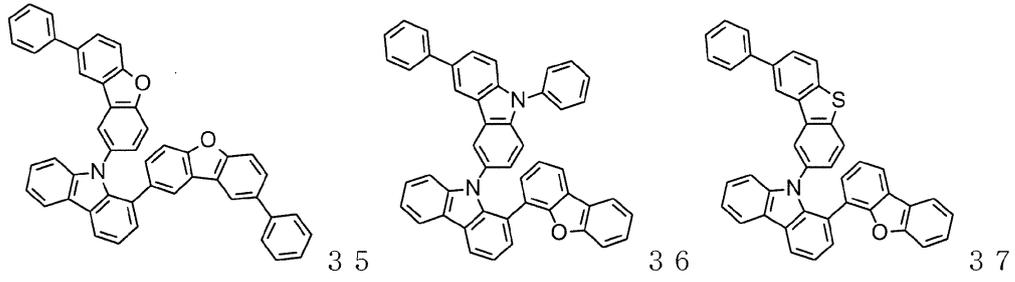
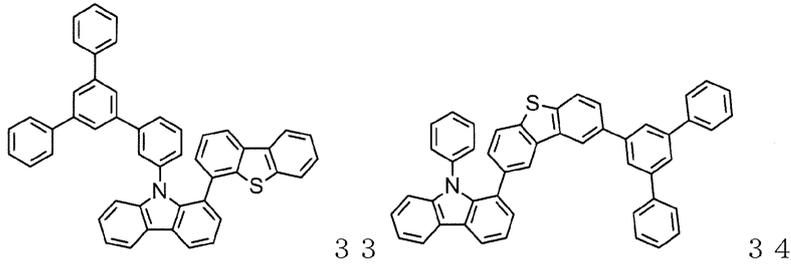
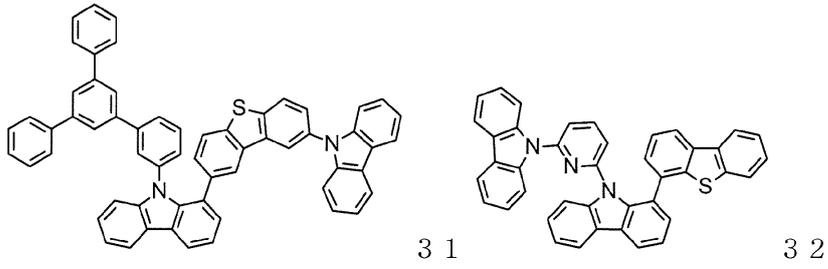
29



30

40

【 0 0 6 6 】

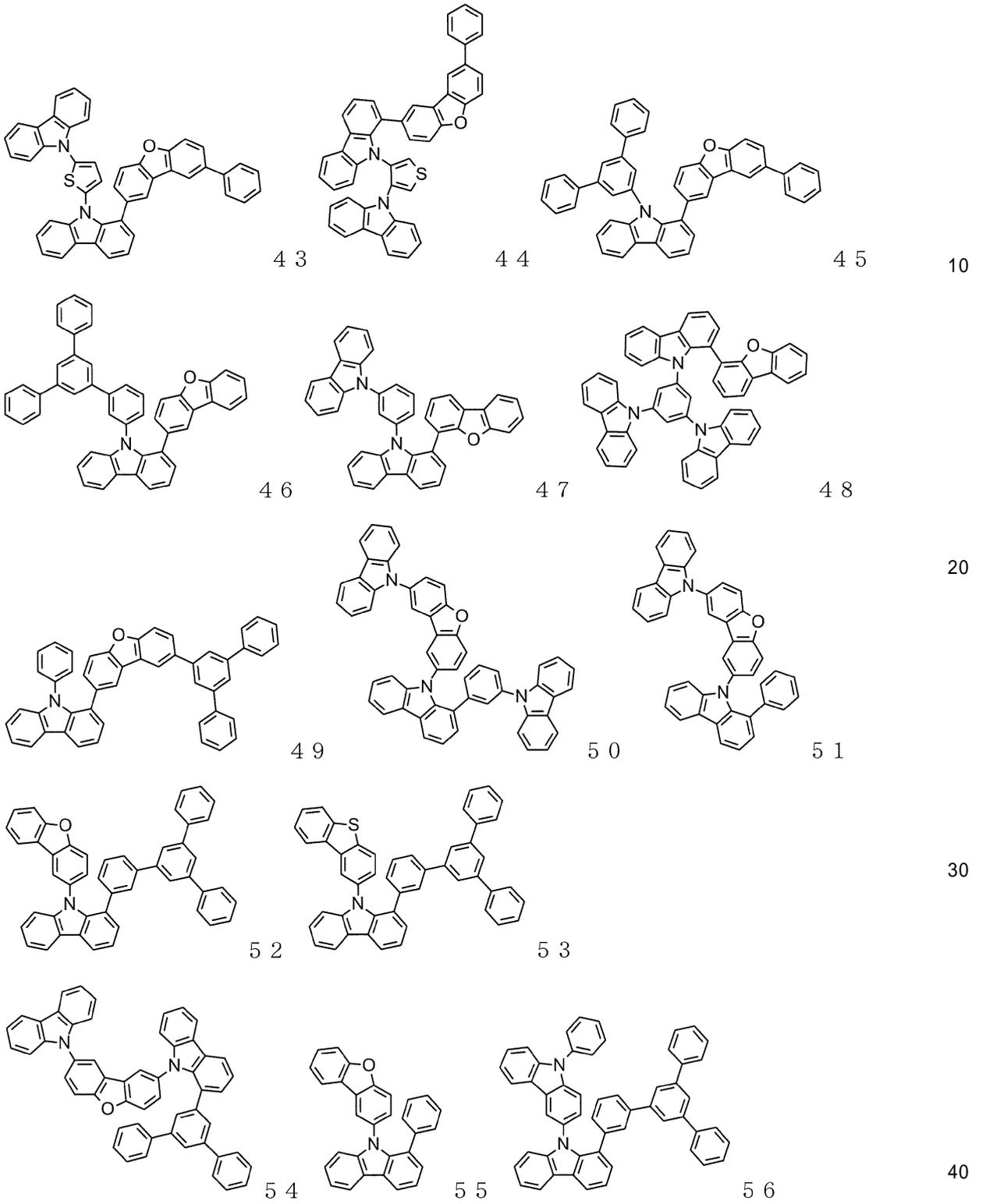


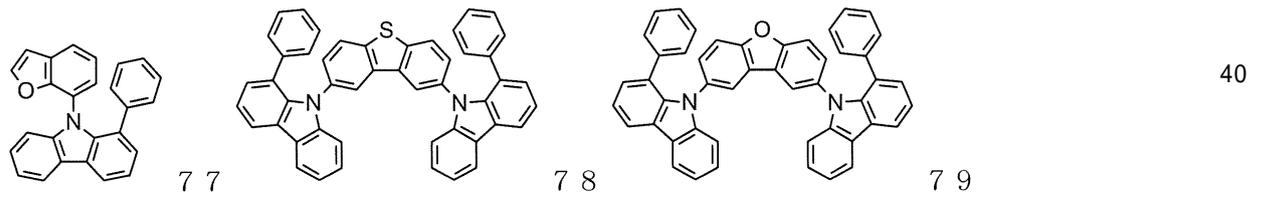
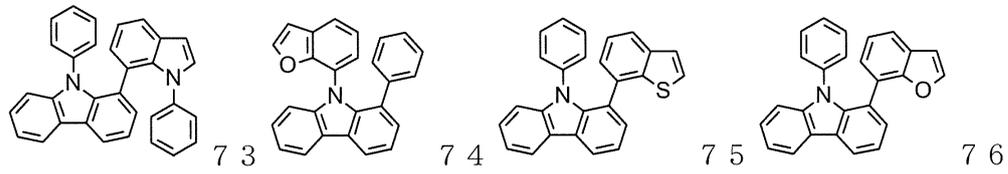
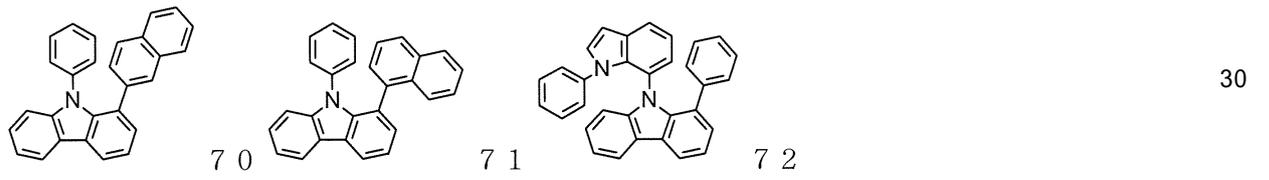
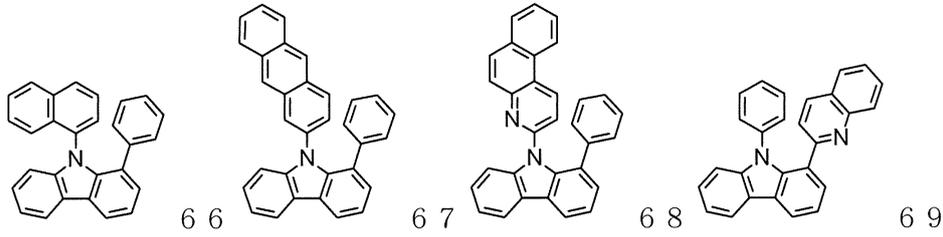
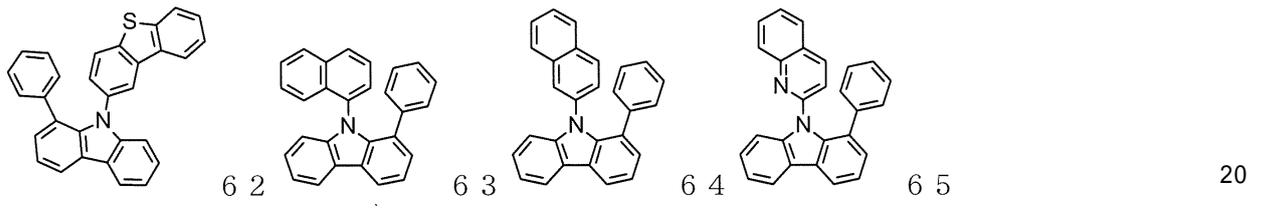
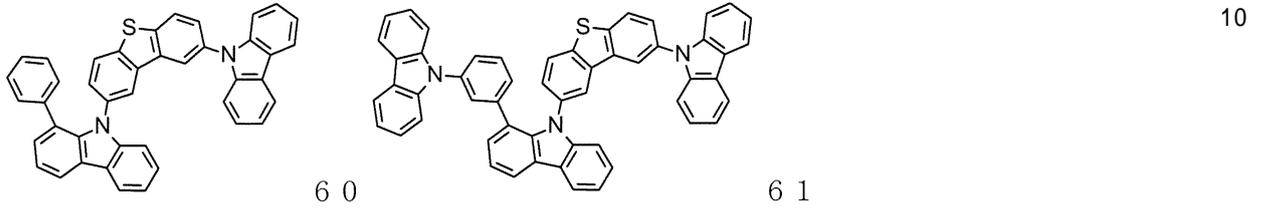
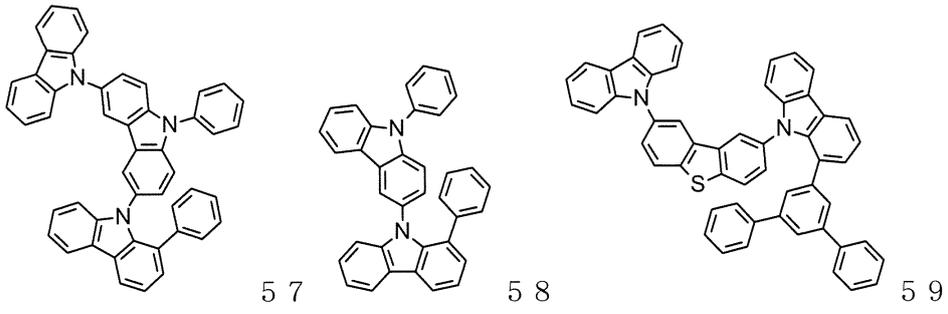
【 0 0 6 7 】

10

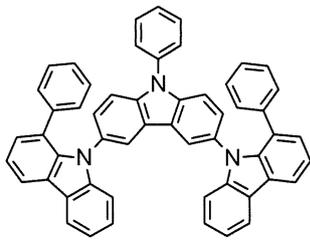
20

30

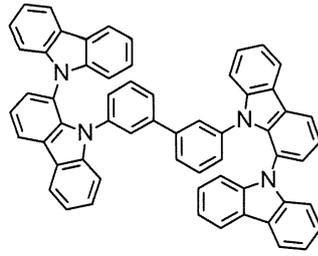




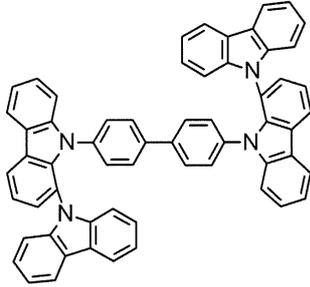
【 0 0 6 9 】



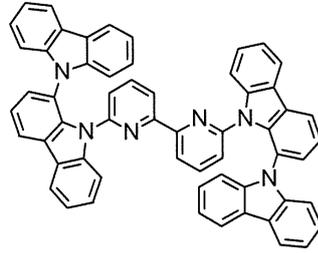
80



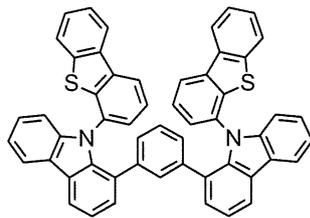
81



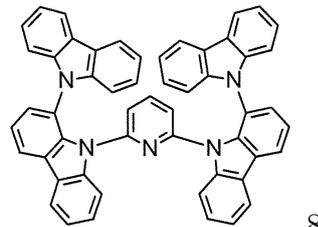
82



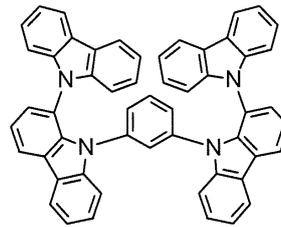
83



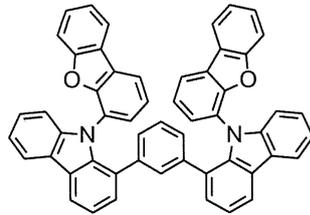
84



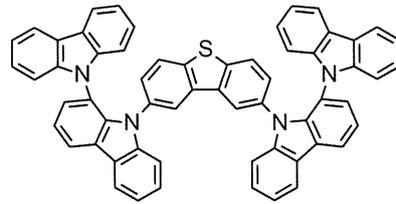
85



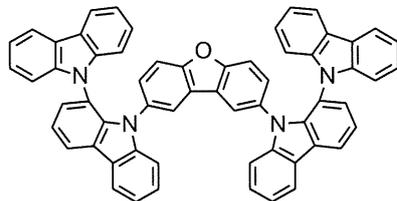
86



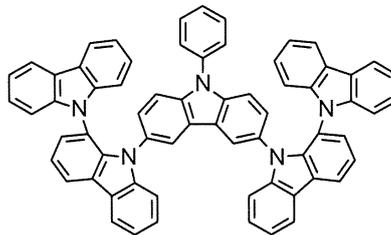
87



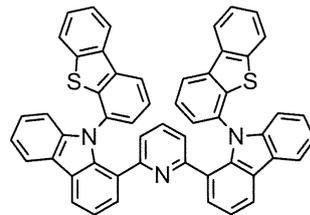
88



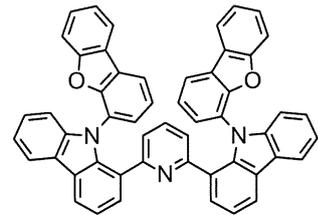
89



90



91



92

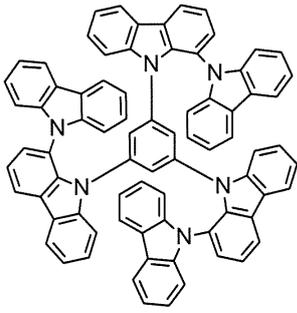
10

20

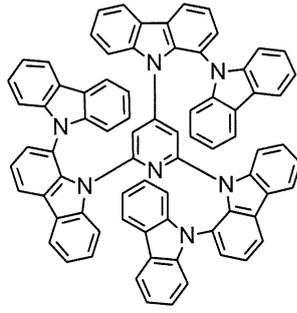
30

40

【 0 0 7 0 】

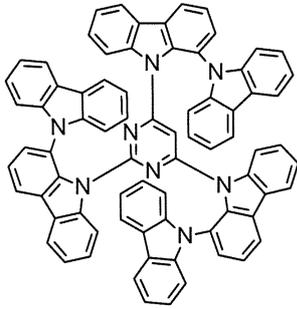


9 3

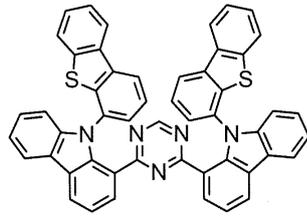


9 4

10

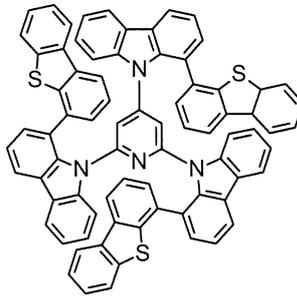


9 5

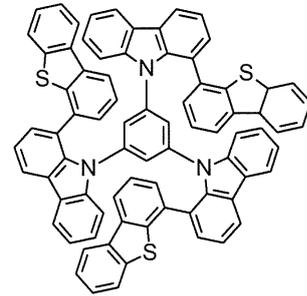


9 6

20

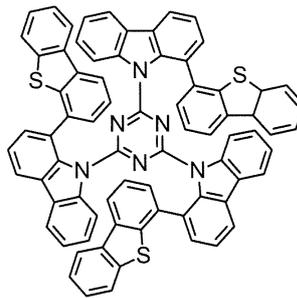


9 7

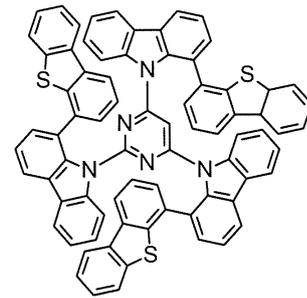


9 8

30

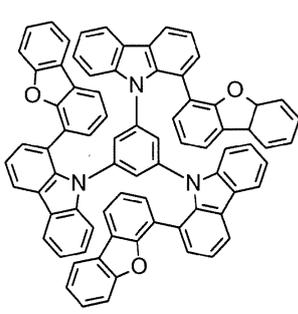


9 9

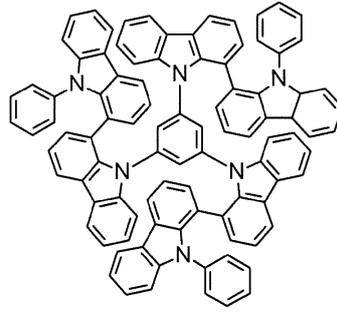


1 0 0

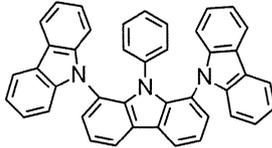
【 0 0 7 1 】



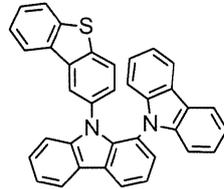
101



102



103



104

10

## 【0072】

本発明の有機EL素子で用いる1,9置換カルバゾール化合物は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子の少なくとも1つの有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。含有させる有機層としては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層又は正孔阻止層が適する。より好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

20

## 【0073】

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

## 【0074】

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、少なくとも1つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも1つの有機層は、1,9置換カルバゾール化合物を含む。有利には、燐光発光ドーパントと共に1,9置換カルバゾール化合物を発光層中に含む。

## 【0075】

次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

30

## 【0076】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

40

## 【0077】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

## 【0078】

- 基板 -

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については

50

、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0079】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及び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、インジウムチンオキシド(ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO( $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽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、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100  $\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

10

【0080】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及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/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。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。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

20

30

【0081】

また、陰極に上記金属を1~20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製ことができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0082】

- 発光層 -

発光層は燐光発光層であり、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。燐光発光ドーパントの発光波長は550 nm以下に発光極大波長を有することが望ましい。

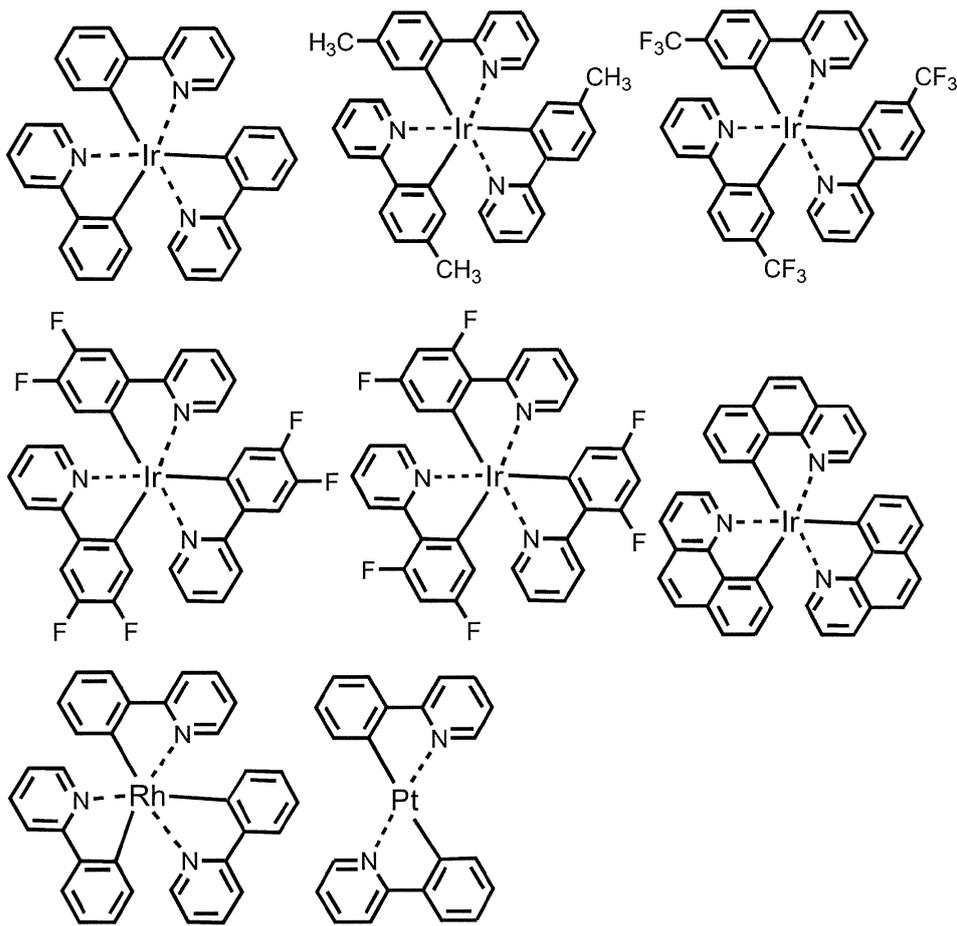
40

【0083】

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(py)<sub>3</sub>等の錯体類、(Bt)<sub>2</sub>Iracac等の錯体類、(Btp)Ptacac等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

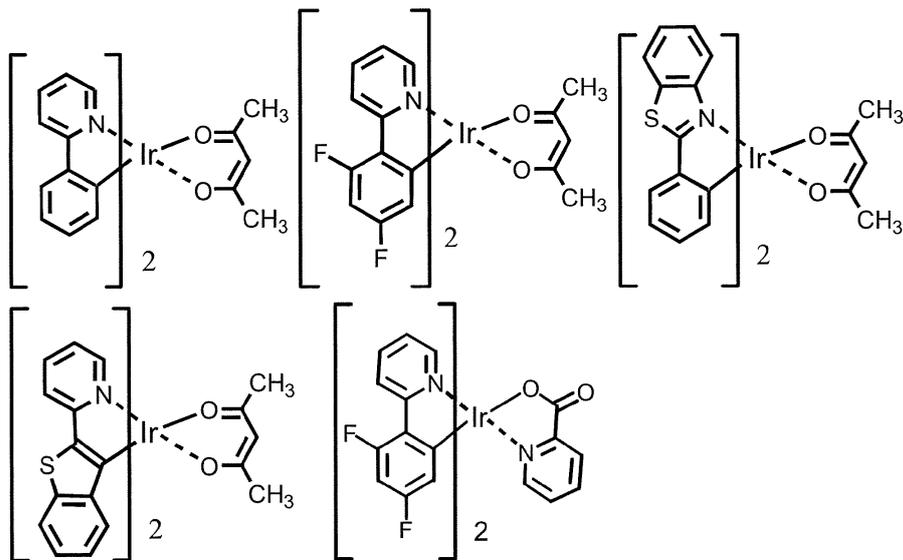
50

【 0 0 8 4 】



10

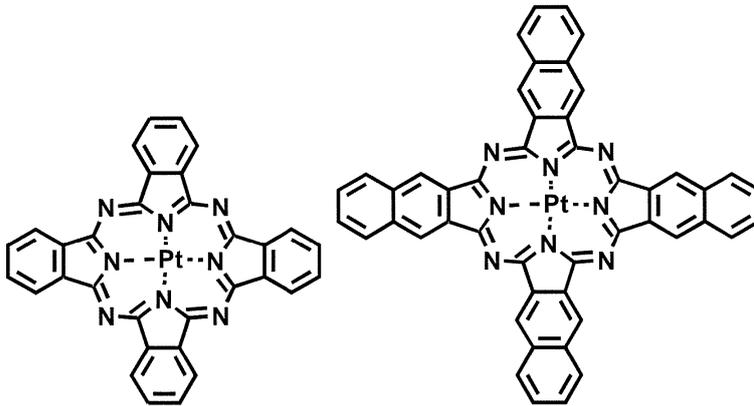
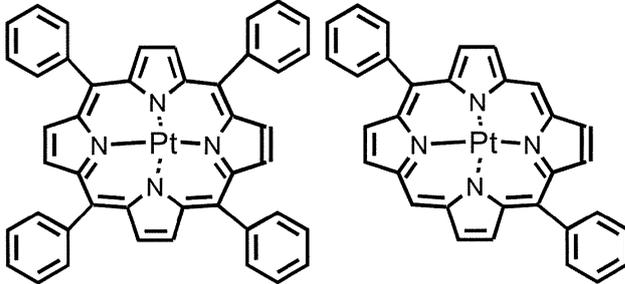
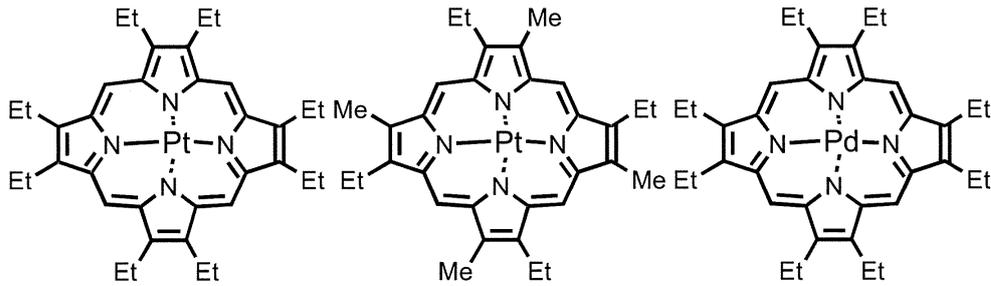
20



30

40

【 0 0 8 5 】



10

20

## 【0086】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、5～30重量%の範囲にあることが好ましい。

## 【0087】

発光層におけるホスト材料としては、1,9位置換カルバゾール化合物を用いることが好ましい。しかし、該カルバゾール化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料は1,9位置換カルバゾール化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、1,9位置換カルバゾール化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

## 【0088】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

## 【0089】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロ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、ポリアリーラルカン誘導体、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、アリーラルアミン誘導体、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

30

40

50

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、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誘導体の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。

【0090】

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

10

【0091】

- 正孔阻止層 -

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0092】

正孔阻止層には1,9位置換カルバゾール化合物を用いることが好ましいが、該カルバゾール化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

20

【0093】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0094】

電子阻止層の材料としては、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

30

【0095】

- 励起子阻止層 -

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

【0096】

励起子阻止層の材料としては、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BALq)が挙げられる。

40

【0097】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0098】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には1,9位置換カルバゾール

50

化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【0099】

- 電子輸送層 -

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0100】

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式（1）で表される材料を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、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、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0101】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

【0102】

以下に示すルートにより燐光発光素子用材料となる1,9位置置換カルバゾール化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【0103】

合成例 1

化合物 1 の合成

10

20

30



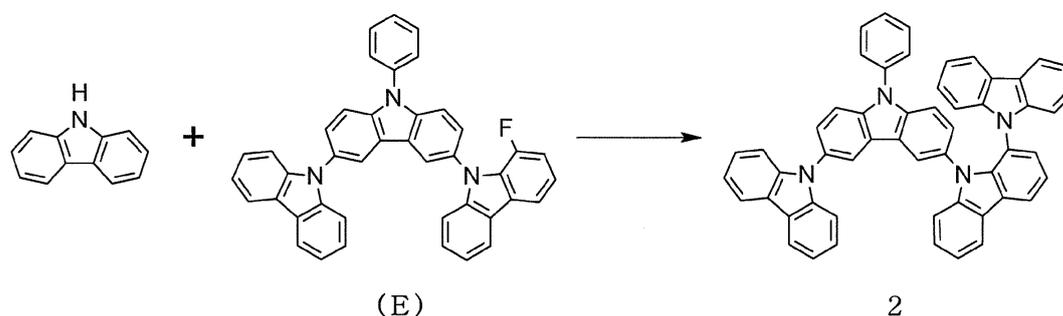
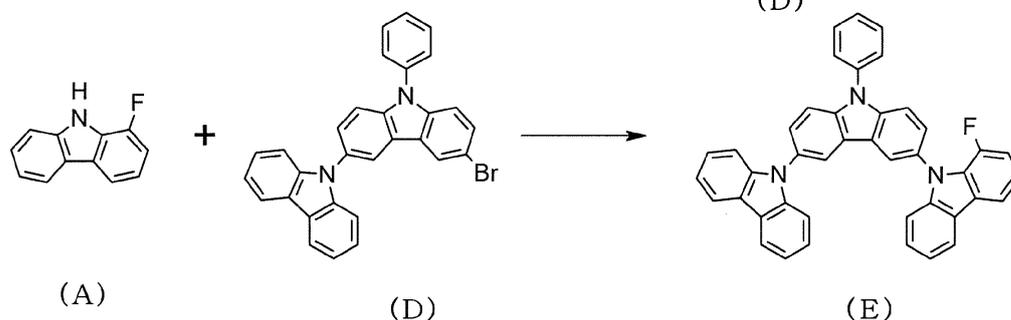
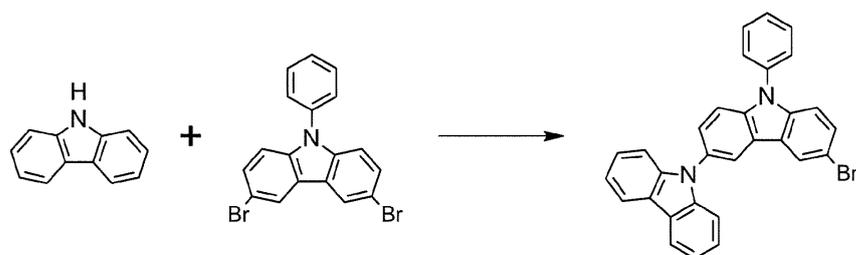
窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (60.4 %品) 2.42 g (0.0608 mol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 15 mLを加え、室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 8.48 g (0.0507mol) の脱水DMF(35.2 mL) 溶液を加え、室温で30分攪拌した。得られた懸濁液に中間体 C を9 g(0.0169 mol)を加え、140 °C で4日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 mL)を攪拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、加熱リスラリーで精製を行い、白色固体として化合物 1 を2.05 g (2.94 mmol、収率17.8%) 得た。APCI-TOFMS,  $m/z$  680  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果 (測定溶媒:  $CDCl_3$ ) を図 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

合成例 2

化合物 2 の合成

【 0 1 0 9 】



【 0 1 1 0 】

窒素雰囲気下、3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾールを25.0 g(0.0623 mol)、カルバゾール10.4 g(0.0623 mol)、ヨウ化銅2.38 g (0.0125 mol)、リン酸三カリウム52.9 g (0.249 mol)、trans-1,2-シクロヘキサジアミン14.2 g (0.124 mol)、1,4-ジオキサンを1000 mL加え、90 °C で加熱しながら1時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 D を12.9 g (26.4 mmol、収率42.4%) 得た。

【 0 1 1 1 】

窒素雰囲気下、中間体 A を6.4 g(0.0346 mol)、中間体 D を13.0 g(0.0266 mol)、ヨウ

10

20

30

40

50

化銅20.2 g (0.106 mol)、リン酸三カリウム22.5 g (0.106 mol)、trans-1,2-シクロヘキサジアミン12.7 mL (0.106 mol)、1,4-ジオキサンを115 mL加え、110 で加熱しながら一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 E を8.6 g (14.5 mmol、収率55.0%)得た。

【0112】

窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (56.4%品) 1.8 g (0.0432 mol)、脱水DMF 11 mLを加え、室温で0.5時間撹拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 6.0 g (0.0359 mol) の脱水DMF (25 mL) 溶液を加え、室温で30分撹拌した。得られた懸濁液に中間体 H を8.5 g (14.4 mmol)加え、130 で14日間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(300 mL)を撹拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶で精製を行い、白色固体として化合物 2 を3.10 g (4.19 mmol、収率29.0%)得た。

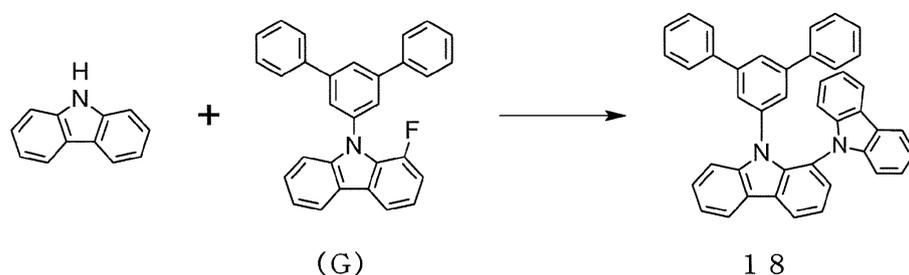
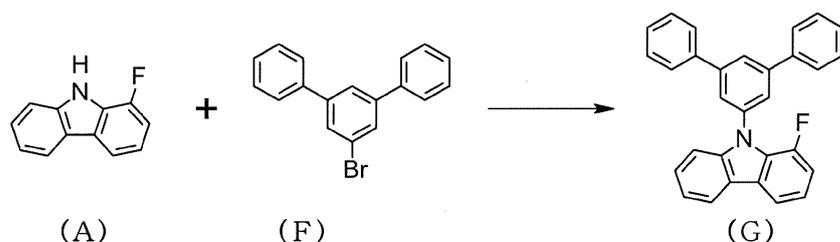
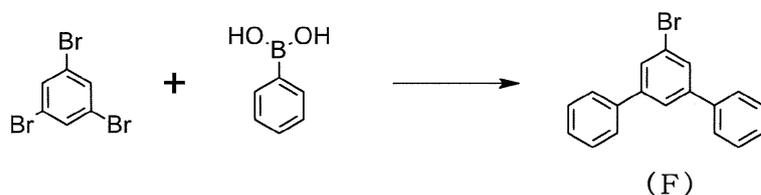
APCI-TOFMS, m/z 739 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H-NMR測定結果(測定溶媒:CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を図3に示す。

【0113】

合成例 3

化合物 18 の合成。

【0114】



【0115】

窒素雰囲気下、1,3,5-トリブロモベンゼン69.2 g(0.219 mol)、フェニルボロン酸 54.5 g(0.447 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)12.0g (0.0104 mol)、炭酸ナトリウム121 gの水(450 mL)溶液、トルエン800 mL、エタノールを400mL加え、90 にて2時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 mL)とトルエン(500 mL)を撹拌しながら加えた。有機層を蒸留水(3 × 500 mL)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 F を44.7 g (0.144 mol、収率65.7%)を得た。

【0116】

10

20

30

40

50

窒素雰囲気下、中間体 A を 4.00 g (0.0216 mol)、中間体 F を 10.0 g (0.0323 mol)、ヨウ化銅 16.5g (0.0864 mol)、リン酸三カリウム 18.3 g (0.0864 mol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン 10.0 mL (0.0864 mol)、1,4-ジオキサンを 72 mL 加え、120 で加熱しながら 4 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 G 8.5 g (20.5 mmol、収率 94.9%) を得た。

【 0 1 1 7 】

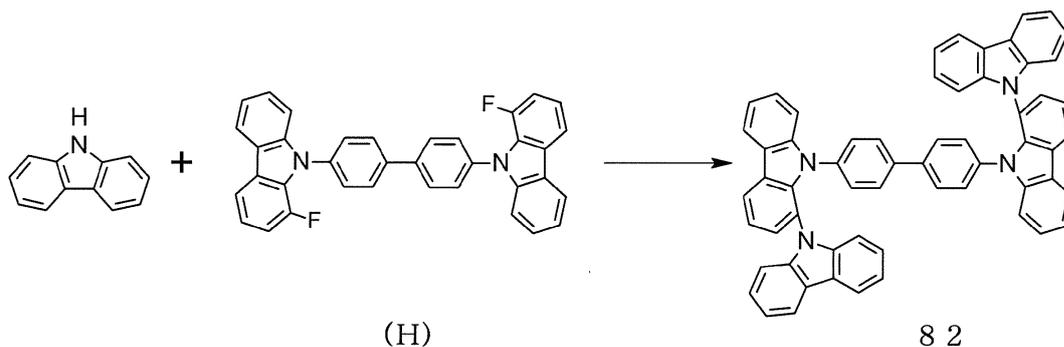
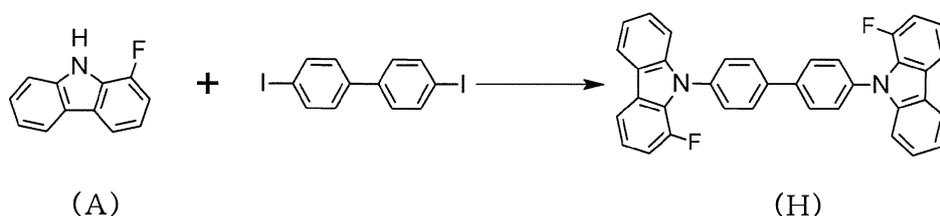
窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (56.4%品) 3.3 g (0.0785 mol)、脱水 DMF 20 mL を加え、室温で 0.5 時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 10.9 g (0.0654 mol) の脱水 DMF (45.4 mL) 溶液を加え、室温で 30 分攪拌した。得られた懸濁液に中間体 G 8.5 g (20.5 mmol) 加え、130 で 3 日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水 (200 mL) を攪拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、加熱リスラリーで精製を行い、白色固体として化合物 18 を 2.70 g (4.81 mmol、収率 22.0%) 得た。APCI-TOFMS,  $m/z$  561  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR 測定結果 (測定溶媒:  $CDCl_3$ ) を図 4 に示す。

【 0 1 1 8 】

合成例 4

化合物 8 2 の合成

【 0 1 1 9 】



【 0 1 2 0 】

窒素雰囲気下、中間体 A を 25.0 g (0.135 mol)、4,4'-ジヨードビフェニル 21.0 g (0.0519 mol)、ヨウ化銅 39.5 g (0.207 mol)、リン酸三カリウム 43.9 g (0.207 mol)、trans-1,2-シクロヘキサンジアミン 25.0 mL (0.207 mol)、1,4-ジオキサンを 450 mL 加え、120 で加熱しながら 18 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 H を 10.4 g (20.1 mmol、収率 38.7%) を得た。

【 0 1 2 1 】

窒素雰囲気下、水素化ナトリウム (56.4%品) 4.9 g (0.115 mol)、脱水 DMF 30 mL を加え、室温で 0.5 時間攪拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 16.0 g (0.0960 mol) の脱水 DMF (60 mL) 溶液を加え、室温で 30 分攪拌した。得られた懸濁液に中間体 H を 10.0 g (19.2 mmol) 加え、130 で 6 日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水 (200 mL) を攪拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶で精製を行い、白色固体として化合物 8 2 を

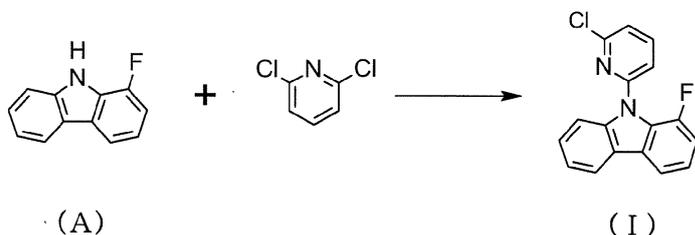
2.40 g (2.94 mmol、収率15.3%) 得た。APCI-TOFMS,  $m/z$  815  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果 (測定溶媒:  $CD_2Cl_2$ ) を図5に示す。

【0122】

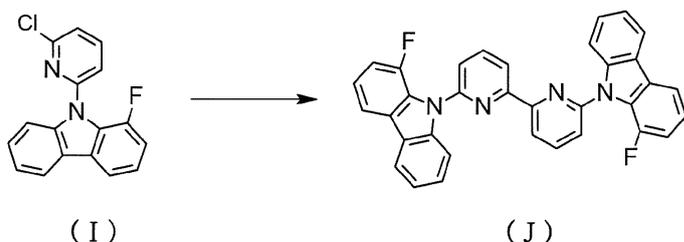
合成例5

化合物83の合成

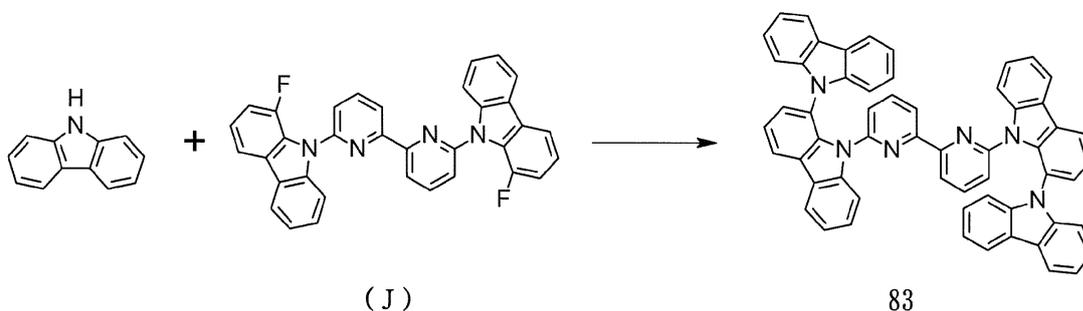
【0123】



10



20



【0124】

窒素雰囲気下、中間体Aを43.0 g(0.232 mol)、2,6-ジクロロピリジン41.0 g(0.277 mol)、ヨウ化銅82.0 g(0.431 mol)、リン酸三カリウム92.0 g(0.433 mol)、*trans*-1,2-シクロヘキサジアミン50.0 mL(0.416 mol)、1,4-ジオキサンを500 mL加え、110 で加熱しながら6時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取り、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体Iを40.4 g(0.136 mol、収率74.9%)を得た。

30

【0125】

窒素雰囲気下、塩化ニッケル6水和物38.4 g(0.161 mol)、トリフェニルホスフィン19.5 g(0.743 mol)、脱水DMF 500 mLを加え、60 で20分加熱した。その後、亜鉛粉末14.8 g(0.214 mol)を加え、60 で2時間加熱した。得られた懸濁液に中間体Iを40.0 g(0.134 mol)の脱水DMF(90 mL)溶液を加え、60 で1時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、10%アンモニア水溶液(1000 mL)を撹拌しながら加え、析出した灰色固体をろ取した。得られた灰色固体を晶析で精製を行い、白色固体として中間体Jを20.4 g(39.0 mmol、収率29.1%)得た。

40

【0126】

窒素雰囲気下、水素化ナトリウム(62.0%品)4.4 g(0.115 mol)、脱水DMF 30 mLを加え、室温で0.5時間撹拌した。得られた懸濁液にカルバゾール 15.9 g(0.0955 mol)の脱水DMF(66 mL)溶液を加え、室温で30分撹拌した。得られた懸濁液に中間体Jを10.0 g(21.1 mmol)加え、130 で7日間撹拌した。この反応溶液2バッチ分を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 mL)を撹拌しながら加え、析出した灰色固体をろ取した。得られた灰色

50

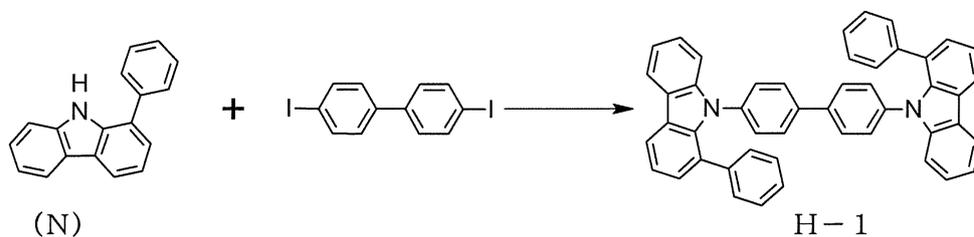
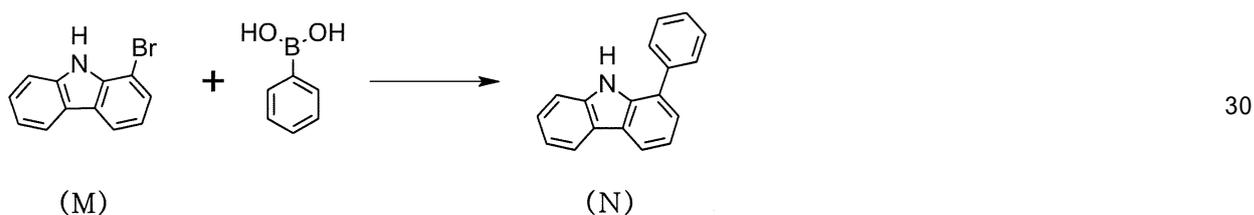
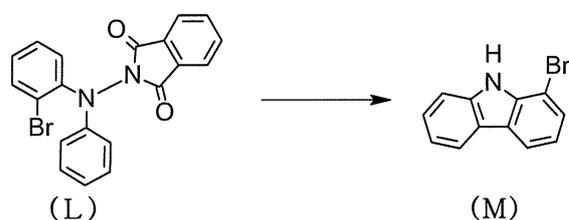
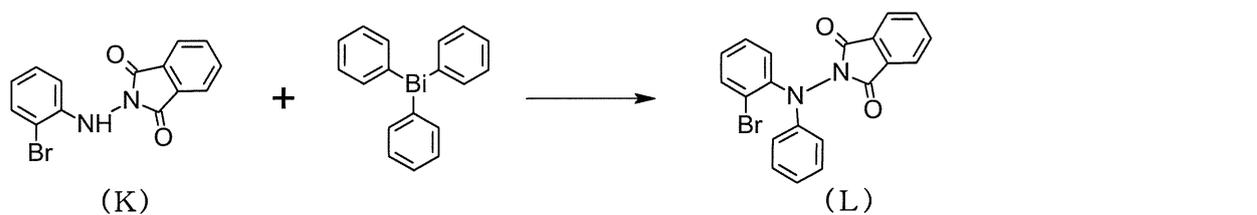
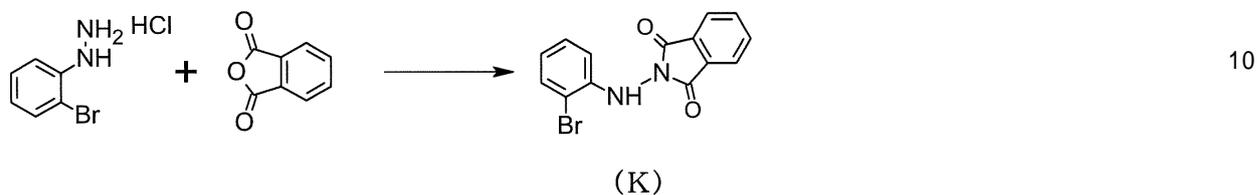
固体を晶析で精製を行い、白色固体として化合物 83 を 2.10 g (2.57 mmol、収率 6.71%) 得た。APCI-TOFMS,  $m/z$  817  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR 測定結果 (測定溶媒:  $CD_2Cl_2$ ) を図 6 に示す。

【0127】

合成例 6

化合物 H-1 の合成

【0128】



【0129】

窒素雰囲気下、2-ブロモフェニルヒドラジン塩酸塩 150 g (0.801 mol)、無水フタル酸 90 g (1.28 mol)、トルエンを 4500 mL 加え、120 で加熱しながら一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体を加熱リソラーで精製を行い、淡黄色粉末の中間体 K を 181 g (0.570 mol、収率 71.1%) を得た。

【0130】

窒素雰囲気下、中間体 K 126 g (0.397 mol)、トリフェニルビスムチン 350 g (0.794 mol)、酢酸銅 108 g (0.596 mol)、脱水塩化メチレン 3000 mL を加え、氷浴中で撹拌した。内温が 5 以上にならないようにトリエチルアミン 41.3 mL (0.298 mol) をゆっくり加え、50 で加熱しながら一晩撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、析出した淡黄色固体

50

をろ取り、得られた淡黄色固体を再結晶で精製を行い、淡黄色粉末の中間体 L を 72.0 g (0.183 mol、収率45.2%) を得た。

【 0 1 3 1 】

窒素雰囲気下、中間体 L を 30.0g(0.0762mol)、脱水ベンゼンを 1500mL 加え、室温で攪拌しながら塩化アルミニウム 50.8g(0.381mol) を加えた後、室温で 3 時間攪拌した。水酸化ナトリウム水溶液 900mL を攪拌しながら加えた。反応溶液を室温まで冷却した後、蒸留水 (1000 mL) とトルエン (1000 mL) を攪拌しながら加えた。有機層を蒸留水 (3 × 1000 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 M を 8.0 g (0.0325 mol、収率42.6%) を得た。

10

【 0 1 3 2 】

窒素雰囲気下、中間体 M を 8.8 g(0.0358 mol)、フェニルボロン酸 8.7 g(0.0715 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 3.3 g (2.86 mmol)、炭酸ナトリウム 13.6 g の水 (60 mL) 溶液、トルエン 180 mL、エタノールを 60 mL 加え、90 ° で加熱しながら一晩攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水 (300 mL) を攪拌しながら加えた。有機層を蒸留水 (3 × 300 mL) で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 N を 7.0 g (28.7 mmol、収率80.3%) を得た。

【 0 1 3 3 】

20

窒素雰囲気下、中間体 N を 7.0 g (0.0288 mol)、4,4'-ジヨードビフェニル 5.3 g (0.0131 mol)、ヨウ化銅 1.24 g (6.55 mmol)、炭酸カリウム 14.5 g (0.104 mol)、キノリンを 50 mL 加え、260 ° で加熱しながら 5 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した黒色固体をろ取りした。得られた黒色固体を晶析で精製を行い、白色固体として化合物 H - 1 を 4.0 g (6.28 mmol、収率47.9%) を得た。

APCI-TOFMS, m/z 637 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H-NMR 測定結果 (測定溶媒: THF-d<sub>8</sub>) を図 7 に示す。

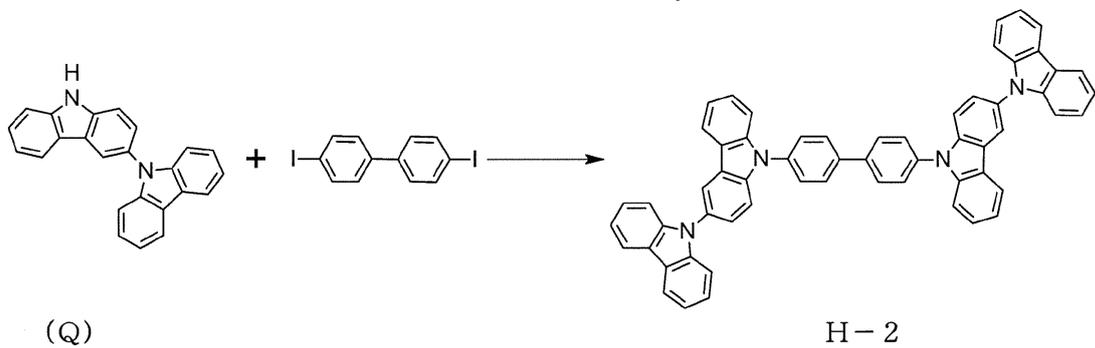
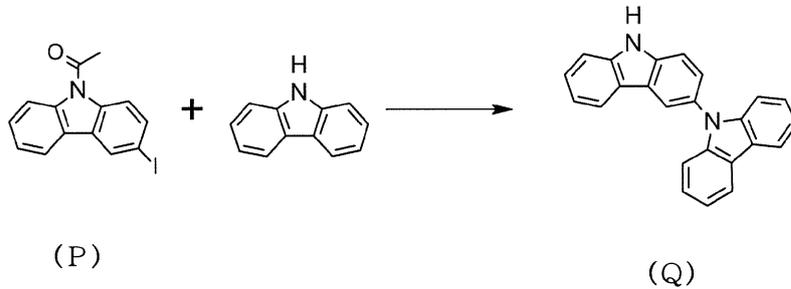
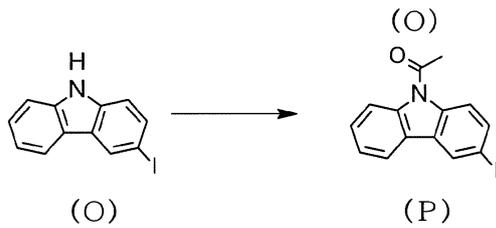
【 0 1 3 4 】

合成例 7

化合物 H - 2 の合成

30

【 0 1 3 5 】



## 【 0 1 3 6 】

窒素雰囲気下、カルバゾール60.0 g (0.358 mol)と酢酸840 mLを加え、室温で撹拌しながらヨウ化カリウム41.6 g (0.250 mol)とヨウ化水素酸53.6 g (0.250 mol)を加え、80 で加熱しながら4時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(1000 mL)を撹拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体を加熱リソラリーで精製を行い、白色固体として中間体Oを50.0 g (0.170 mol、収率47.6%)を得た。

## 【 0 1 3 7 】

窒素雰囲気下、中間体Oを50.0 g (0.170 mol)と無水酢酸215 mL (2.21 mol)を加えた。氷冷下で撹拌しながら三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.64 mL (5.10 mmol)加え、80 で加熱しながら0.5時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(500 mL)を撹拌しながら加え、析出した淡黄色固体をろ取した。得られた淡黄色固体をリソラリーで精製を行い、淡黄色固体として中間体Pを45.0 g (0.134 mol、収率78.9%)を得た。

## 【 0 1 3 8 】

窒素雰囲気下、中間体Pを45.0 g (0.134 mol)、カルバゾール24.7 g (0.147 mol)、酸化銅57.5 g (0.402 mol)とジメチルアセトアミド1000 mLを加え、160 で加熱しながら、三日間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、蒸留水(1000 mL)を撹拌しながら加え、有機層を蒸留水(3 × 500 mL)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣にテトラヒドロフラン 200 mL、ジメチルスルホキシド100 mL、水酸化カリウム33 g (0.588 mol)と蒸留水10 mL加え、80 で加熱しながら2時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、

10

20

30

40

50

トルエン(1000 mL)、蒸留水(500 mL)を攪拌しながら加え、有機層を蒸留水(3 × 500 mL)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として中間体 Q を 21.2 g (63.7 mmol、収率47.5%)を得た。

【0139】

窒素雰囲気下、中間体 Q を 10.0 g (0.0300 mol)、4,4'-ジヨードビフェニル 4.69 g (0.0116 mol)、ヨウ化銅 8.84 g (0.0464 mol)、リン酸三カリウム 9.84 g (0.0464 mol)、trans-1,2-シクロヘキサジアミン 5.6 mL (0.0464 mol)、1,4-ジオキサンを 100 mL 加え、120 °C で加熱しながら 6 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を晶析、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、白色固体として化合物 H - 2 を 2.2 g (2.69 mmol、収率23.1%)を得た。APCI-TOFMS, m/z 815 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H-NMR測定結果(測定溶媒: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を図 8 に示す。

10

【0140】

また、上記合成例及び明細書中に記載の合成方法に準じて、化合物 4、22、57、及び 87 を合成し、有機 EL 素子の作製に供した。

【0141】

上記合成例で合成した化合物及び CBP の T1 エネルギーの計算値を表 1 に示す。計算は前記した Gaussian 03 を用いて行った。ここで、CBP、化合物 H-1 及び化合物 H-2 は比較化合物である。表 1 より、1 位に 2 環以上の置換基を導入することで、T1 エネルギー値が大きくなることが確認される。

20

【0142】

【表 1】

化合物	T1 エネルギー (eV)
1	3.08
18	3.12
82	3.13
CBP	2.95
H-1	3.04
H-2	3.00

30

【0143】

実施例 1

膜厚 110 nm の酸化インジウムスズ (ITO) からなる陽極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン (CuPC) を 25 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層として N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジデン (NPB) を 90 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物 1 とドープメントとしての青色燐光材料であるイリジウム錯体 [イリジウム(III)ビス(4,6-ジ-フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2']ピコリネート] (Flrpic) とを異なる蒸着源から、共蒸着し、30 nm の厚さに発光層を形成した。Flrpic の濃度は 10% であった。次に、電子輸送層として Alq3 を 30 nm 厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を 1.0 nm 厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム (Al) を 70 nm 厚さに形成した。得られた有機 EL 素子は、図 1 に示す有機 EL 素子において、陰極と電子輸送層の間に、電子注入層が追加された層構成を有する。

40

【0144】

得られた有機 EL 素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表 2 のような発光特性を有することが確認された。表 2 において、輝度、電圧、及び発光効率は、2.5 mA

50

/cm<sup>2</sup>での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は475 nmであり、Flrpicからの発光が得られていることがわかった。

【0145】

#### 実施例 2

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0146】

#### 実施例 3

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

10

【0147】

#### 実施例 4

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 18 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0148】

#### 実施例 5

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 22 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0149】

#### 実施例 6

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 57 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

20

【0150】

#### 実施例 7

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 82 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0151】

#### 実施例 8

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 83 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

30

【0152】

#### 実施例 9

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 87 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0153】

#### 比較例 1

実施例 1 における発光層のホスト材料として、CBP を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0154】

#### 比較例 2

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 H - 1 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

40

【0155】

#### 比較例 3

実施例 1 における発光層のホスト材料として、化合物 H - 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。

【0156】

実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 3 で得られた有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして評価したところ、表 2 のような発光特性を有することが確認された。なお、実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 2 で得られた有機 EL 素子の発光スペクトルの極大波長は475 nmであり

50

、Flrpicからの発光が得られていると同定された。また、比較例3で得られた有機EL素子の発光スペクトルの極大波長は505 nmであり、目的の発光が観測されなかった。

【0157】

【表2】

	化合物	初期特性 (@2.5mA/cm <sup>2</sup> )		
		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例1	1	142	8.0	2.2
実施例2	2	144	8.2	2.2
実施例3	4	140	8.1	2.2
実施例4	18	128	8.1	2.0
実施例5	22	143	8.2	2.2
実施例6	57	144	8.2	2.2
実施例7	82	139	8.5	2.1
実施例8	83	135	7.5	2.3
実施例9	87	145	8.3	2.1
比較例1	CBP	91	8.5	1.3
比較例2	H-1	105	8.7	1.5
比較例3	H-2	47	7.2	0.8

10

20

【0158】

表2より、実施例1～9において、1,9位置置換カルバゾール化合物を発光層に用いた場合は、それ以外の場合（比較例1、2、及び3）に比べ、高い発光効率特性を有していることが判る。これは、カルバゾールの1位に2環以上の縮環置換基を導入することで、分子軌道の広がりを制御と、電荷バランスの最適化による効果であり、1,9位カルバゾール誘導体の優位性が判る。これらの結果より、上記カルバゾール化合物を発光層に用いることにより、高効率な有機EL発光素子を実現することが明らかである。

【0159】

実施例10

膜厚110nmのITO基板からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $2.0 \times 10^{-5}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC)を25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを40 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化合物1とドーパントとしてのIr(pp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40nmの厚さに発光層を形成した。この時、Ir(pp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>の濃度は10 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を20nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を70nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

30

40

【0160】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表3のような発光特性を有することが確認された。表3において、輝度、電圧及び発光効率は、20 mA/cm<sup>2</sup>での駆動時の値を示し、また、輝度半減時間は、20 mA/cm<sup>2</sup>の一定電流駆動で評価し、この結果を初期輝度1000 cd/m<sup>2</sup>の場合に換算した値を示す。素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、Ir(pp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>からの発光が得られていることがわかった。

【0161】

実施例11

実施例10における発光層のホスト材料として、化合物2を用いた以外は実施例10と同様にして有機EL素子を作成した。

50

## 【 0 1 6 2 】

## 実施例 1 2

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として、化合物 4 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 3 】

## 実施例 1 3

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 1 8 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 4 】

## 実施例 1 4

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 2 2 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 5 】

## 実施例 1 5

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 5 7 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 6 】

## 実施例 1 6

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 8 2 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 7 】

## 実施例 1 7

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 8 3 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 8 】

## 実施例 1 8

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 8 7 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 6 9 】

## 比較例 4

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として C B P を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 7 0 】

## 比較例 5

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 H - 1 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 7 1 】

## 比較例 6

実施例 1 0 における発光層のホスト材料として化合物 H - 2 を用いた以外は実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子を作成した。

## 【 0 1 7 2 】

実施例 1 1 ~ 1 8 及び比較例 4 ~ 6 で得られた有機 E L 素子について、実施例 1 0 と同様にして評価したところ、表 3 のような発光特性を有することが確認された。なお、実施例 1 1 ~ 1 8 及び比較例 4 ~ 6 で得られた有機 E L 素子の発光スペクトルの極大波長はいずれも 530 nm であり、Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光が得られていると同定された。

## 【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表 3】

	化合物	初期特性 (@20mA/cm <sup>2</sup> )			寿命特性 (@1000cd/m <sup>2</sup> )
		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光 効率 (lm/W)	輝度半減時間 (hours)
実施例 10	1	2010	9.1	3.5	1500
実施例 11	2	2100	9.2	3.6	1600
実施例 12	4	2000	9.0	3.5	1500
実施例 13	18	1850	9.1	3.2	1500
実施例 14	22	1960	9.3	3.3	1500
実施例 15	57	2200	9.3	3.7	1500
実施例 16	82	1500	9.2	2.6	1300
実施例 17	83	2300	8.5	4.3	1800
実施例 18	87	2210	9.1	3.8	1600
比較例 4	CBP	1120	8.7	2.0	1000
比較例 5	H-1	1176	8.9	2.0	730
比較例 6	H-2	714	9.3	1.2	280

10

20

## 【0174】

表3より、実施例10～18において、1,9位置換カルバゾール化合物を発光層に用いた場合は、それ以外の場合（比較例4、5、及び6）に比べ、高い発光効率特性を有していることが判る。更に、駆動寿命特性が良好で高い安定性を有していることも示された。これは、カルバゾールの1位に2環以上の縮環置換基を導入することで、分子軌道の広がりを制御でき、電荷バランスの最適化と両電荷安定性が向上した効果であり、このことにより、1,9位カルバゾール誘導体の優位性が判る。これらの結果より、上記カルバゾール化合物を発光層に用いることにより、高効率な有機EL発光素子を実現することが明らかである。

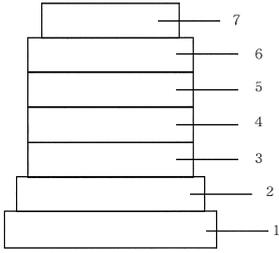
30

## 【産業上の利用の可能性】

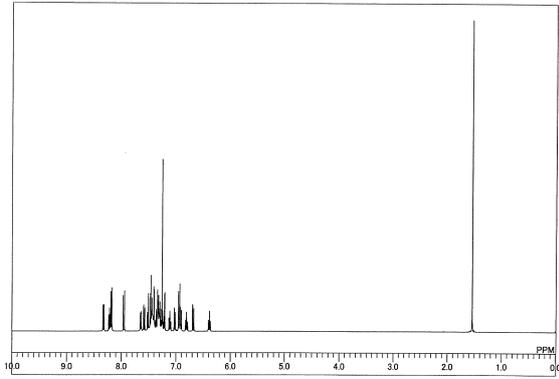
## 【0175】

本発明の有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ（携帯電話表示素子、車載表示素子、OAやコンピュータの表示素子やテレビ等）、面発光体としての特徴を生かした光源（照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きい。

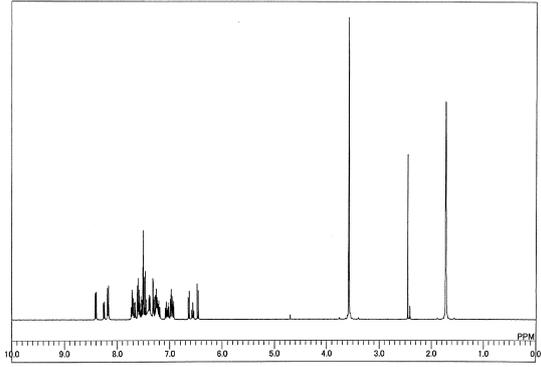
【 図 1 】



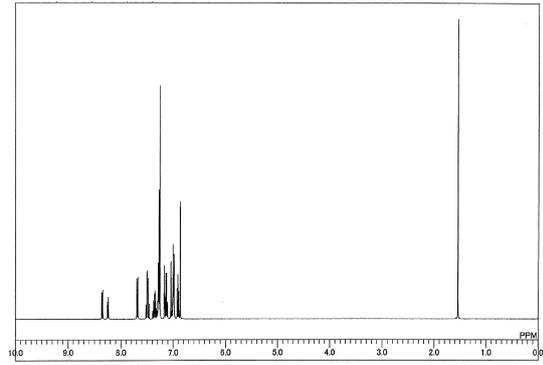
【 図 2 】



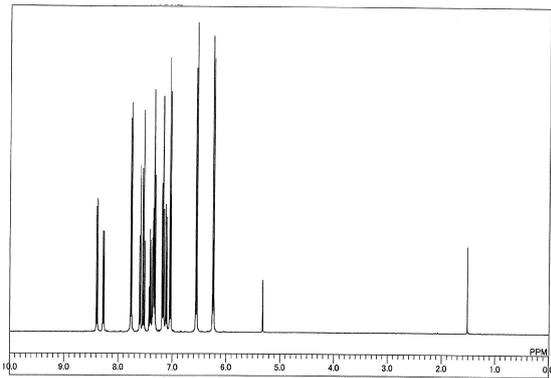
【 図 3 】



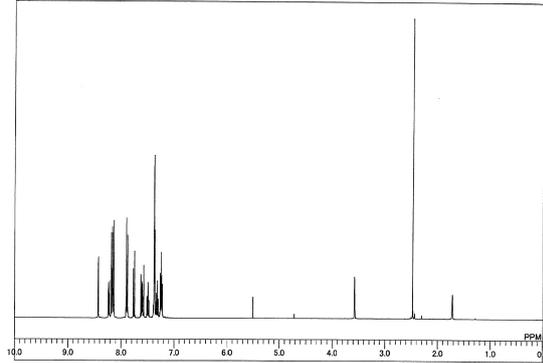
【 図 4 】



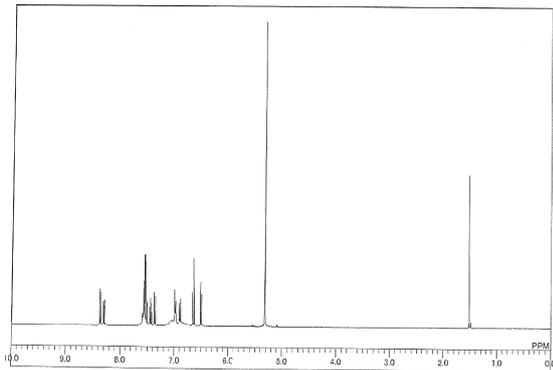
【 図 5 】



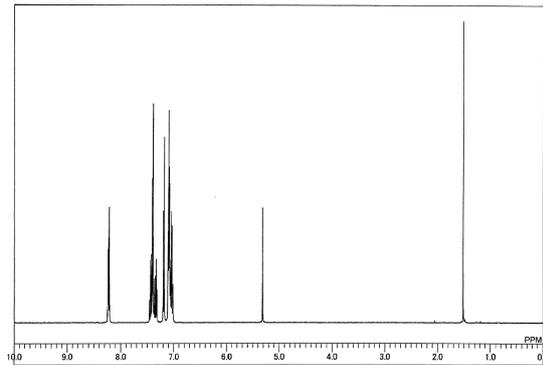
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 D 209/88

C 0 7 D 209/86

(72)発明者 甲斐 孝弘

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 山本 敏浩

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 松本 めぐみ

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開2 0 0 5 - 0 9 3 1 5 9 ( J P , A )

欧州特許出願公開第2 1 2 3 7 3 3 ( E P , A 2 )

特開2 0 1 0 - 2 5 1 6 7 5 ( J P , A )

国際公開第2 0 1 1 / 0 4 9 3 2 5 ( W O , A 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

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 )